

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии и экологии в строительстве

## **ХИМИЯ**

**Учебно-методическое пособие  
и контрольные задания  
для студентов инженерно-строительных специальностей  
заочной формы обучения**

Казань  
2012

Составители: Л.И. Лаптева, Н.Н. Комлева Н.С. Громаков,  
О.В. Спирина, Н.К. Мурафа

Химия: Учебно-методическое пособие и контрольные задания  
для студентов заочной формы обучения /Каз.гос.арх.-строит.  
университет; сост. Л.И. Лаптева, Н.Н. Комлева, Н.С. Громаков, О.В.  
Спирина, Н.К. Мурафа. Казань, 2012. 165 с.

В учебно-методическом пособии представлены теоретические  
основы по основным разделам программы по дисциплине  
«Химия», даны контрольные задания для студентов-заочников  
инженерно-технических специальностей с решением типовых  
задач.

Рецензенты

профессор Фридланд С.В.  
доцент Ушакова Г.Г.

© Казанский государственный  
архитектурно-строительный  
университет, 2012г.

## ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Без применения достижений науки, и в частности химии, невозможно развитие современной промышленности и сельского хозяйства. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе, как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в современной технике.

Необходимо прочно усвоить основные теоретические законы химии, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщений. Знание химии необходимо для успешного последующего изучения общенаучных и специальных дисциплин.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом и складывается из следующих элементов:

- изучение теоретических основ дисциплины;
- выполнение контрольной работы;
- выполнение лабораторных работ;
- индивидуальные консультации;
- посещение лекций;
- сдача лабораторного практикума и контрольных работ;
- сдача экзамена по всему курсу.

**Контрольные задания.** В процессе изучения курса химии студент должен выполнить контрольные работы. Контрольные работы не должны быть самоцелью: они являются формой методической помощи студентам при изучении курса. К выполнению контрольной работы можно приступить только тогда, когда будет усвоена определенная часть курса и тщательно разобраны решения примеров типовых задач, приведенных в данном пособии по соответствующей теме.

Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например, когда нужно составить электронную формулу атома, написать уравнение реакции и т.п. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в институт на рецензирование. Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и передать на рецензирование вместе с незачтенной работой.

Таблица вариантов контрольных заданий приведена в конце пособия. Номера заданий контрольной работы соответствуют двум последним цифрам зачетной книжки студента. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается как выполненная.

**Лабораторные занятия.** Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторный практикум. Он развивает у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое химическое мышление. Студенты выполняют лабораторный практикум параллельно с изучением курса, в период лабораторно-экзаменационной сессии.

**Консультации.** В случае затруднений при изучении курса следует обращаться за консультацией в университет к преподавателю, рецензирующему контрольные работы, или – к преподавателю на кафедре ХИЭС, преподающему теоретический курс по дисциплине. Консультации можно получить по вопросам организации самостоятельной работы и по другим организационно-методическим вопросам.

**Лекции.** В помощь студентам читаются лекции по важнейшим разделам курса, на которых излагаются не все вопросы, представленные в программе, а глубоко и детально рассматриваются принципиальные понятия и закономерности, составляющие теоретический фундамент курса химии. На лекциях даются также методические рекомендации для самостоятельного изучения студентами остальной части курса. Студенты, не имеющие возможности посещать лекции одновременно с изучением курса по книге, слушают лекции в период установочных или лабораторно-экзаменационных сессий, а также могут пользоваться учебно-методическим пособием по химии для студентов заочного отделения.

**Допуск к экзамену.** Выполнив лабораторный практикум, студенты получают допуск к экзамену. Для получения допуска к экзамену необходимо уметь изложить ход выполнения опытов, объяснить результаты работы и выводы из них, уметь составлять уравнения реакций.

**Экзамен.** К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные и лабораторные работы. Экзаменатору студенты предъявляют зачетную книжку, направление на экзамен, лабораторный журнал и зачетные контрольные работы.

**Программа.** Содержание курса и объем требований, предъявляемых студенту при сдаче экзамена, определяет программа по химии для инженерно-технических (нехимических) специальностей высших учебных заведений. Настоящая программа курса химии составлена в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов для подготовки инженеров-строителей.

## КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

### РАЗДЕЛ 1. МОЛЬ. ЭКВИВАЛЕНТЫ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ МАССЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ.

Законы стехиометрии. Закон сохранения массы вещества. Закон постоянства состава. Качественный и количественный состав вещества. Закон кратных отношений. Закон простых объемных отношений. Молярные объемы газов и паров. Закон Авогадро. Число Авогадро. Относительная плотность газов. Эквивалент, молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента. Закон эквивалентов.

Таблица 1.1

#### ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Физическая величина	Единица измерения	Условное обозначение
Масса	Килограмм Грамм	<b>M</b>
Количество вещества	Моль мкмоль Кмоль	<b>n (x)</b>
Молярная масса вещества	г/моль кг/моль	<b>M(x)</b>
Относительная молекулярная масса	Безразмерная	<b>M<sub>r</sub>(x)</b>
Относительная атомная масса	Безразмерная	<b>A<sub>r</sub>(x)</b>
Эквивалент вещества	Безразмерная	<b>Э(x)</b>
Фактор эквивалентности вещества	Безразмерная	<b>f<sub>э</sub>(x)</b>
Молярная масса эквивалента вещества	кг/моль г/моль	<b>M<sub>э</sub>(x)</b>
Количество вещества эквивалента	Моль мкмоль Кмоль	<b>n<sub>э</sub>(x)</b>
Эквивалентный объем вещества	л м <sup>3</sup>	<b>V<sub>э</sub>(x)</b>

## Основные понятия

**Моль** – количество вещества, содержащее столько реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в 12 граммах углерода-12.

Символ количества вещества – **n**. Количество вещества **x** записывают как **n(x)**.

**Реальные частицы** – это атомы, молекулы, ионы, электроны, радикалы и т. д.

**Условные частицы** – это какая-то часть реальной частицы, например, 1/5 молекулы.

Экспериментально установлено, что в 12 граммах углерода-12 содержится  $6,022 \cdot 10^{23}$  атомов углерода. Эта величина носит название числа **Авогадро**. Следовательно, 1 моль атомов, молекул, ионов или каких-либо других объектов содержит число Авогадро этих объектов, например:

1 моль атомов **Mg** =  $6,022 \cdot 10^{23}$  атомов магния,

1 моль ионов **Mg<sup>2+</sup>** =  $6,022 \cdot 10^{23}$  ионов магния,

1 моль **KMnO<sub>4</sub>** =  $6,022 \cdot 10^{23}$  «молекул» перманганата калия.

### 1.2. Теоретическая часть.

**Стехиометрия** – *раздел химии, в котором рассматриваются количественные, массовые или объемные отношения между реагирующими веществами.*

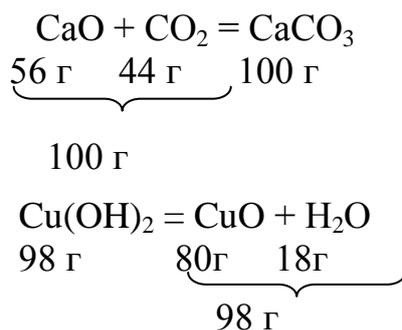
Основу стехиометрии составляют следующие стехиометрические законы:

- 1) *закон сохранения массы веществ*
- 2) *закон постоянства состава*
- 3) *закон кратных отношений*
- 4) *закон простых объемных отношений*
- 5) *закон Авогадро*
- б) *закон эквивалентов*

**Закон сохранения массы веществ:** Общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе веществ, получающихся в результате реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения, этот закон объясняется следующим образом: масса веществ является суммой масс составляющих их атомов. Так как при химических реакциях сами атомы не меняются и не меняется их общее количество, то сохраняется постоянной и соответствующая им общая масса.

Например:



Закон сохранения массы вещества является частным случаем более общего закона природы – **закона сохранения материи и движения**:

*Материя вечна, она не исчезает и не возникает из ничего, а только переходит из одной формы в другую.*

Закон сохранения массы вещества служит основой для осуществления реакций между различными веществами. Исходя из него, можно производить разнообразные расчеты по уравнениям химических реакций.

**Закон постоянства состава:** Всякое чистое вещество молекулярной структуры, независимо от способов его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав.

В настоящее время известен целый ряд веществ, например оксидов, сульфидов, нитридов (соединений металлов с азотом), карбидов (соединений металлов с углеродом), силицидов (соединений металлов с кремнием) и других кристаллических неорганических соединений, которые имеют немолекулярную структуру, их состав зависит от условий получения. Так, оксид титана (II) в действительности имеет состав от  $\text{TiO}_{0,7}$  до  $\text{TiO}_{1,3}$ . Такого типа вещества немолекулярной структуры закону постоянства состава не подчиняются.

**Закон кратных отношений:** Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

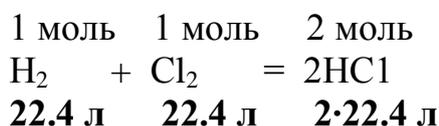
Способность элементов вступать в соединения лишь определенными порциями свидетельствует о дискретном строении вещества. Например, азот и кислород дают 5 оксидов:



Количества кислорода в них, приходящиеся на одно и то же количество азота, относятся как целые числа – 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Это объясняется тем, что одинаковое количество атомов азота в молекулах разных оксидов связано с различным числом атомов кислорода.

**Закон простых объемных отношений:** Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов реакции, как небольшие целые числа.

Например, в реакции синтеза хлористого водорода из элементов, протекавшей по уравнению:



один объем водорода реагирует с одним объемом хлора и образуется два объема хлористого водорода (при одинаковых условиях)

$$V(\text{H}_2) : V(\text{Cl}_2) : V(\text{HCl}) = 1 : 1 : 2.$$

**Закон Авогадро:** В равных объемах любых газов и паров при одинаковых условиях содержится одинаковое количество молекул.

Закону Авогадро подчиняются только газообразные вещества. В газах промежутки между молекулами велики по сравнению с их размерами, а собственный же объем молекул очень мал. Общий объем газов определяется, главным образом, расстояниями между молекулами, примерно одинаковыми у всех газов (при одинаковых внешних условиях).

Если вещество находится в твердом или жидком состоянии, то его объем зависит от размеров самих молекул. Допустим, мы имеем моль воды и моль этилового спирта. Учитывая, что молярная масса воды  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$  г/моль, а плотность воды равна примерно 1 г/мл, найдем, что 1 моль воды, имеющий массу  $m = 18$  г, займет объем при комнатной температуре:

$$V = m/\rho = 18 \text{ г} / 1 \text{ г/мл} = 18 \text{ мл.}$$

Моль этилового спирта, имеющий массу 46 г и плотность при тех же условиях  $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,8$  г/мл, займет объем:

$$V = m/\rho = 46 \text{ г} / 0,8 \text{ г/мл} = 57,5 \text{ мл.}$$

Если же воду и спирт испарить и полученные объемы паров привести к нормальным условиям, то они будут равны и составят 22400 мл, то есть увеличатся в среднем в 1000 раз. Это говорит об увеличении расстояний между молекулами веществ при переходе их из твердого или жидкого состояния в газообразное.

Из закона Авогадро выведены следующие *следствия*:

**Следствие I:** Моль любого газа при нормальных условиях занимает один и тот же объем, равный приблизительно 22,4 л.

Этот объем называется **молярным объемом** и обозначается  $V_{\text{мол}}$  :

$$V_{\text{мол}} = 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Масса одного и того же объема газа тем больше, чем больше масса его молекул. Если в равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул, то, очевидно, что отношение масс равных объемов газов будет равно отношению их молекулярных масс или отношению численно равных им молярных масс, то есть

$$m_1/m_2 = M_1/M_2,$$

где  $m_1$  – масса объема первого газа,  $m_2$  – масса такого же объема второго газа,  $M_1$  – молярная масса первого газа,  $M_2$  – молярная масса второго газа.

**Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа, взятого при тех же условиях, называется относительной плотностью первого газа ко второму** (обозначается буквой –  $D$ ).

$$D = m_1/m_2 \text{ при } V_1 = V_2.$$

Относительная плотность первого газа по второму газу может быть рассчитана как отношение молярных масс этих газов

$$D = M_1/M_2,$$

откуда

$$M_1 = M_2 \cdot D.$$

Обычно плотность газов определяют по отношению к водороду  $M(\text{H}_2) = 2$  г/моль или к воздуху  $M(\text{возд.}) = 29$  г/моль.

В итоге получим:

$$M_1 = 2D_{\text{H}_2} \text{ и}$$

$$M_1 = 29D_{\text{возд.}}$$

Таким образом, зная плотность газа по водороду или по воздуху, можно легко определить его молярную, а, следовательно, и относительную молекулярную массу и сформулировать **2-е следствие из закона Авогадро**.

**Следствие II.** Молярная масса вещества ( $M$ ), а значит, и относительная молекулярная масса ( $M_r$ ) вещества в газообразном состоянии численно равна удвоенной плотности паров этого вещества по водороду.

Измерения объемов газов обычно производят при условиях, отличных от нормальных.

**Нормальными условиями** считаются:

давление  $P_0 = 101,325$  кПа (760 мм рт. ст., 1 атм. ),

температура  $T_0 = 273$  К ( $t_0 = 0$  °С).

Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением, объединяющим газовые *законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака*:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0},$$

где  $V$  – объем газа при давлении  $P$  и температуре  $T$ ,  $V_0$  – объем газа при нормальном давлении  $P_0 = 101,3$  кПа и температуре  $T_0 = 273$  К.

**Закон эквивалентов:** Из закона постоянства состава следует, что химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях.

Возьмем, например, ряд соединений, в состав которых входит элемент водород:  $\text{HCl}$  – хлористый водород,  $\text{H}_2\text{O}$  – вода,  $\text{NH}_3$  – аммиак,  $\text{CH}_4$  – метан.

Атомы водорода соединяются со строго определенным числом атомов другого элемента, а поскольку атом каждого элемента имеет вполне определенную атомную массу, то количества соединяющихся друг с другом элементов строго определены. Так, в приведенных соединениях, формулы которых  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$ , на 1 атом водорода приходится: 1 атом хлора, 1/2 атома кислорода, 1/3 атома азота, 1/4 атома углерода.

*Химическим эквивалентом элемента называется реальная или условная частица, которая может присоединять, замещать, высвобождать или каким – либо другим образом быть равноценна одному иону водорода  $\text{H}^+$  в ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.*

Исходя из определения, эквивалент для водорода равен 1 атому, а все, что соединяется, замещает или иным образом соответствует 1 атому водорода, будет эквивалентом другого вещества.

Так, в вышеприведенных соединениях  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$  эквивалент хлора будет равен 1 атому, кислорода – 1/2 атома, азота – 1/3 атома и углерода – 1/4 атома. 3 последние частицы являются не реальными, а условными.

Эквивалент элемента в соединении легко рассчитать по формуле:

$$\mathcal{E} = 1/V,$$

где  $\mathcal{E}$  – эквивалент элемента;

$V$  – валентность элемента в соединении.

Количество эквивалентов вещества выражают в молях.

Масса 1 моль эквивалентов вещества называется *молярной массой его эквивалента* ( $M_{\text{экв}}$ ).

Размерность молярной массы эквивалента – [г/моль].

Молярную массу эквивалента элемента можно рассчитать по формуле:

$$M_{\text{экв}} = M/V,$$

где  $M_{\text{экв}}$  – молярная масса эквивалента элемента;  $M$  – молярная масса элемента;  $V$  – валентность элемента в соединении.

Так, в приведенных выше примерах молярные массы эквивалентов хлора, кислорода, азота и углерода соответственно равны:

$$M_{\text{экв}}(\text{Cl}) = 35,5/1 = 35,5 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{O}) = 16/2 = 8 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{N}) = 14/3 = 4,66 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{C}) = 12/4 = 3 \text{ г/моль}.$$

Понятия об эквивалентах и молярных массах эквивалентов распространяются также на сложные вещества.

*Эквивалентом сложного вещества* называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом любого другого вещества.

Для определения эквивалентов простых и сложных веществ удобно использовать понятие *фактор эквивалентности  $f$* .

**Фактором эквивалентности для вещества ( $f$ ) называется число, показывающее какая доля частицы (атома, молекулы) этого вещества равноценна одному иону водорода  $\text{H}^+$  в реакциях обмена или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.**

Эквивалент элемента можно рассчитать по формуле:

$$\text{Э} = 1 \cdot f_{\text{элемент}} = 1/V.$$

В свою очередь, фактор эквивалентности может быть найден:

для элемента –  $f_{\text{элемент}} = 1/\text{валентность элемента}$

для кислоты –  $f_{\text{кислоты}} = 1/\text{основность кислоты}$

для основания –  $f_{\text{основания}} = 1/\text{кислотность основания}$

для соли (средней) –  $f_{\text{соли}} = 1/n \cdot V$ ,

где  $n$  – число атомов металла,  $V$  – валентность металла.

Таким образом, эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ можно рассчитать по формулам, приведенным в табл. 1.2.

Как видно из приведенных формул, молярная масса эквивалента, как элемента, так и сложного вещества не всегда является постоянной величиной. Эквивалент и молярная масса эквивалента элемента зависят от валентности, которую проявляет элемент в соединении.

Таблица 1.2

## Эквиваленты и молярные массы эквивалентов

Элемент или сложное вещество	Эквивалент Э,	Молярная масса (М экв.) эквивалента, [г/моль]
<i>Элемент</i> Например, Ca	$\mathcal{E}_{эл} = 1 \cdot f = 1/B$ $\mathcal{E}(\text{Ca}) = 1/2$	$M_{эқв} = M \cdot f = M/B$ $M(1/2\text{Ca}) = 40/2 =$ $= 20 \text{ г/моль}$
<i>Кислота</i> Например, H <sub>2</sub> S	$\mathcal{E}_{кислоты} = 1 \cdot f =$ $= 1/\text{основность}$ $\mathcal{E}_{кислоты} = 1 \cdot f =$ $= 1/\text{основность}$	$M_{эқв} = M \cdot f =$ $M/\text{основность}$ $M(1/2\text{H}_2\text{S}) = 34 \cdot 1/2 =$ $= 17 \text{ г/моль}$
<i>Основание</i> Например, Ca(OH) <sub>2</sub>	$\mathcal{E}_{осн} = 1 \cdot f =$ $= 1/\text{кислотность}$ $\mathcal{E}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1/2$	$M_{эқв} = M \cdot f =$ $= M/\text{кислотность}$ $M[1/2\text{Ca}(\text{OH})_2] =$ $= 74 / 2 = 37 \text{ г/моль}$
<i>Соль</i> Например, Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$\mathcal{E}_{соли} = 1 \cdot f = 1/n \cdot B =$ $= \mathcal{E}[\text{Al}_2\text{S}_3] = 1/2 \cdot 3 = 1/6$	$M_{эқв} = M \cdot f =$ $= M/n \cdot B$ $M(1/6 \text{Al}_2\text{S}_3) =$ $= 150 / 6 = 25 \text{ г/моль}$

Эквивалент и молярная масса эквивалента сложного вещества определяются конкретной реакцией, в которой участвует данное вещество.

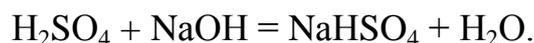
**Пример 1.**

Чему равен эквивалент и молярная масса эквивалента серной кислоты в реакциях с раствором щелочи, если образуется:

а) NaHSO<sub>4</sub> и б) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

**Решение.**

А) В реакции с образованием гидросульфата натрия серная кислота нейтрализуется не полностью:



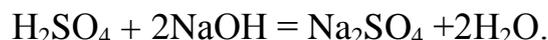
В этой реакции серная кислота проявляет основность равную 1. Из этого следует, что фактор эквивалентности этой кислоты в данной реакции равен 1. Найдем значение эквивалента кислоты в данной реакции:

$$\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot f = 1/\text{основность} = 1.$$

Найдем значение молярной массы эквивалента кислоты:

$$M_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot f = M/\text{основность} = 98/1 = 98 \text{ г/эKB},$$

б) Сульфат натрия образуется при полной нейтрализации кислоты:



В этой реакции основность, проявляемая  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равна 2 и значение фактора эквивалентности в этом случае равно 2.

Отсюда:

$$\varepsilon(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot f = 1/\text{основность} = 1/2 \text{ моль},$$

$$M_{\text{эKB}}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = M/\text{основность} = 98/2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Для газообразных веществ удобно пользоваться понятием **молярный объем эквивалента** ( $V_{\text{эKB}}$ ).

*Молярный объем эквивалента* представляет собой объем одного моль эквивалентов газообразного вещества при нормальных условиях.

**Размерность молярного объема эквивалента [л/моль].**

Так, 1 моль эквивалентов водорода (один моль атомов H) имеет массу 1 г.

### **Пример 2.**

Используя следствие из закона Авогадро, рассчитать объем, занимаемый одним эквивалентом водорода.

#### **Решение.**

1 моль молекул  $\text{H}_2$  имеет массу 2 г и занимает объем 22,4 л, а объем, занимаемый одним эквивалентом водорода (одним моль атомов элемента водорода), который имеет массу 1 г, найдем из пропорции:

$$2 \text{ г } \text{H}_2 \rightarrow 22,4 \text{ л}$$

$$1 \text{ г } \text{H}_2 \rightarrow x \text{ л}$$

$$x = 11,2 \text{ л, т.е. } V_{\text{эKB}}(\text{H}) = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Аналогично можно рассчитать молярный объем эквивалента для кислорода, который будет равен:

$$V_{\text{эKB}}(\frac{1}{2}\text{O}) = 5,6 \text{ л/моль}.$$

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, называемый **законом эквивалентов**: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Закон эквивалентов можно записать в следующем виде:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв1}}}{M_{\text{экв2}}},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы взаимодействующих веществ;  $M_{\text{экв.1}}$  и  $M_{\text{экв.2}}$  – молярные массы эквивалентов.

Если вещества находятся в газообразном состоянии, удобно пользоваться понятием «молярный объем эквивалента» и следующей формулировкой закона эквивалентов: *объемы реагирующих друг с другом газообразных веществ пропорциональны молярным объемам их эквивалентов.*

$$V_1/V_2 = V_{\text{экв1}}/V_{\text{экв2}},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы реагирующих газообразных веществ,

$V_{\text{экв1}}$  и  $V_{\text{экв2}}$  – молярные объемы их эквивалентов.

### Пример 3.

Выразите в молях:

а)  $6,02 \cdot 10^{21}$  молекул  $\text{CO}_2$ ;

б)  $1,20 \cdot 10^{24}$  атомов кислорода;

в)  $2,00 \cdot 10^{23}$  молекул воды. Чему равна мольная (молярная) масса указанных веществ?

**Решение.** Моль – это количество вещества, в котором содержится число частиц любого определенного сорта, равное постоянной Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ). Отсюда

а)  $6,02 \cdot 10^{21}$ , т.е. 0,01 моль;

б)  $1,20 \cdot 10^{24}$ , т.е. 2 моль;

в)  $2,00 \cdot 10^{23}$ , т.е. 1/3 моль.

Масса моля вещества выражается в г/моль. Мольная (молярная) масса вещества в граммах численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе, выраженной в атомных единицах массы (а.е.м).

Так как молекулярные массы  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и атомная масса кислорода соответственно равны 44, 18 и 16 а.е.м., то их мольные (молярные) массы равны:

а) 44 г/моль;

б) 18 г/моль;

в) 16 г/моль.

#### Пример 4.

Вычислите значение грамм-эквивалента серной кислоты, гидроксида кальция и сульфата алюминия.

**Решение:**

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 98/2 = 49 \text{ г}$$

$$\text{Э}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2)/2 = 74/2 = 37 \text{ г}$$

$$\text{Э}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 / (2 \cdot 3) = 342 / 2 = 57 \text{ г}$$

#### Пример 5.

На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу оксида и эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла?

**Решение.**

Нормальные условия по Международной системе единиц (СИ): давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па (760 мм рт. ст., 1 атм), температура 273 К или 0°C.

Согласно закону эквивалентов

$$\begin{aligned} m_1/M_{\text{Э}(1)} &= m_2/M_{\text{Э}(2)} \\ m(\text{MeO})/M_{\text{Э}(\text{MeO})} &= m(\text{H}_2)/M_{\text{Э}(\text{H}_2)} \end{aligned}$$

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то, как правило, его количество измеряется в объемных единицах (мл, л, м<sup>3</sup>).

Объем, занимаемый при данных условиях мольной или эквивалентной массой газообразного вещества, называется мольным или, соответственно, эквивалентным объемом этого вещества. Мольный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л. Отсюда эквивалентный объем водорода ( $V_{\text{Э}}$ ) молекула которого состоит из двух атомов, т.е. содержит два моля атомов водорода, равен  $22,4:2 = 11,2$  л. Отношение  $m_{\text{H}_2}/M_{\text{Э}(\text{H}_2)}$  заменяем равным ему отношением  $V_{\text{H}_2}/V_{\text{Э}(\text{H}_2)}$ , где  $V_{\text{H}_2}$  – объем водорода,  $V_{\text{Э}(\text{H}_2)}$  эквивалентный объем водорода:

$$m(\text{MeO})/M_{\text{Э}(\text{MeO})} = V(\text{H}_2)/V_{\text{Э}(\text{H}_2)}$$

Находим эквивалентную массу оксида металла  $M_{\text{Э}(\text{MeO})}$

$$7,09/M_{\text{Э}(\text{MeO})} = 2,24/11,2; M_{\text{Э}(\text{MeO})} = 7,09 \cdot 11,2/2,24 = 35,45 \text{ г/моль.}$$

Согласно закону эквивалентов  $M_{\text{Э}(\text{MeO})} = M_{\text{Э}(\text{Me})} + M_{\text{Э}(\text{O}_2)}$ ,

$$\text{отсюда } M_{\text{Э}(\text{Me})} = M_{\text{Э}(\text{MeO})} - M_{\text{Э}(\text{O}_2)} = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль.}$$

Мольная масса металла определяется из соотношения:

$$M_{\text{Э}} = A/B,$$

где:  $M_{\text{Э}}$  – эквивалентная масса, г/моль

$A$  – мольная масса металла, г/моль

$B$  – валентность элемента;

$$A = M_{\text{Э}} \cdot B = 27,45 \cdot 2 = 54,9 \text{ г/моль.}$$

Так как атомная масса в а.е.м. численно равна мольной (молярной) массе, выражаемой в г/моль, то искомая атомная масса металла 54,9 а.е.м.

### Пример 6.

При 25 °С и давлении 93 кПа. (745 мм Т. Ст.) некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Найти, какой объем займет это же количество газа при 0 °С и давлении 101,33 кПа.

### Решение.

Подставляя данные задачи в последнее уравнение, получаем:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{99,3 \cdot 152 \cdot 273}{101,33 \cdot 298} = 136,5 \text{ мл}$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

- 0,075 г металла вытесняет из раствора соли никеля 0,183 г никеля, а из раствора кислоты – 70 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Определите молярные массы эквивалентов металла и никеля.  
*Ответ: 29,35 г/моль*
- При сгорании трёхвалентного металла в количестве 23,48 г было получено 44,40 г его оксида. Какой металл был сожжен? Определите массу оксида.  
*Ответ:  $Al_2O_3$ ; 17 г/моль.*
- Определите молярные массы эквивалентов кислот и гидроксидов в реакциях:  
 $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$  *Ответ: 49 г/моль*  
 $2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$  *Ответ: 98 г/моль*  
 $Al(OH)_3 + 3NaCl = AlCl_3 + 3NaOH$  *Ответ: = 26 г/моль*  
 $Zn(OH)_2 + NaCl = ZnOHCl + NaOH$  *Ответ: 99,4 г/моль*

4. На реакцию с 13,61 г дигидрофосфата калия израсходовано 5,61 г гидроксида калия. Вычислите молярную массу эквивалента дигидрофосфата калия и напишите уравнения реакции.  
*Ответ: 136,1 г/моль*
5. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите эквивалентную массу металла (МЭ(Ме)). *Ответ: 15 г/моль.*
6. В какой массе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  содержится столько же эквивалентов, сколько в 312 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ? *Ответ: 444 г.*
7. Вычислите абсолютную массу молекулы серной кислоты в граммах.  
*Ответ:  $1,63 \cdot 10^{-22}$*
8. На восстановление 3,6 г оксида двухвалентного металла израсходовано 1,7 л водорода (н.у.). Вычислить молярные массы эквивалента оксида и металла. *Ответ: 15,72 г.*
9. Объемное содержание углекислого газа в воздухе составляет 0,03% (н.у.). Найти количество (моль) и массу (г)  $\text{CO}_2$ , содержащегося в 0,5 м<sup>3</sup> воздуха.  
*Ответ: 0,295 г.*
10. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при 27°C кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода в колбе. *Ответ: 124,65 кПа.*
11. При сгорании 5,00 г трехвалентного металла образовалось 9,45 г его оксида. Определите молярную массу эквивалента этого металла и назовите металл. *Ответ: 27 г.*
12. 0,978 г щелочного металла реагирует с 0,200 г кислорода и с 3,17 г галогена. Определите эквивалент галогена и назовите его.  
*Ответ: галоген – йод I.*
13. Чему равен эквивалент щелочноземельного металла и его оксида, если известно, что 0,608 г металла вытесняют из раствора соляной кислоты 0,560 л водорода (н.у.)? Определите металл. *Ответ: металл – Mg.*
14. 0,200 г двухвалентного металла вытеснили 197 см<sup>3</sup> водорода, который был собран под водой и измерен при 20°C и 780 мм Hg. Давление насыщенных паров воды при этих условиях составляет 17,4 мм Hg. Определите, какой это металл. *Ответ: металл – Mg.*
15. 3,16 г перманганата калия взаимодействуют с концентрированной соляной кислотой. Образующийся хлор пропустили в раствор иодида калия. Сколько граммов иода выделилось, если общий выход реакций составил 80 %? *Ответ: 10,2 г.*
16. Определите эквивалент и эквивалентные массы элементов в соединениях с водородом:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{PH}_3$ . *Ответ: 8 г/моль, 35,5 г/моль, 10,3 г/моль.*
17. Определите эквивалентные массы следующих соединений:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . *Ответ: 11 г/моль, 49 г/моль, 49 г/моль, 47,5 г/моль.*
18. На нейтрализацию кислоты массой 2,18 г израсходовано KOH массой 2,49 г. Определите эквивалентную массу кислоты. *Ответ: 49 г/моль.*

19. Определите массу металла, вступившего в реакцию с кислотой, если при этом выделился водород объемом 260 мл при нормальных условиях. Эквивалентная масса металла  $m_e(\text{Me}) = 9$  г/моль. *Ответ: 0,2 г.*
20. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите эквивалентную массу металла. *Ответ: 15 г/моль.*
21. При взаимодействии магния с кислородом образуется оксид магния. Определите массу магния, необходимую для реакции с кислородом массой 64 г, а также массу образующегося при этом оксида. *Ответ:  $m(\text{Mg}) = 96$  г,  $m(\text{MgO}) = 160$  г.*
22. Чему равны массы цинка и серы, необходимые для получения сульфида цинка массой 485 г? *Ответ:  $m(\text{MgO}) = 325$  г,  $m(\text{S}) = 160$  г.*
23. Определите массу хлорида калия, образующегося при взаимодействии хлористого водорода массой 219 г с раствором, содержащим гидроксид калия массой 224 г. *Ответ: 298 г.*
24. При 25°C и давлении 745 мм Т. Ст. некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Вычислить, какой объем займет это же количество газа при нормальных условиях. *Ответ: 136,5 мл.*
25. Чему равны значения а) относительной плотности хлора по воздуху, б) массы 1 л хлора (при н.у.), в) объема 1 л хлора (при н.у.). *Ответ: а) 2,45; б) 3,17 г; в) 0,3 л.*
26. При растворении металла массой 0,0548 г в избытке раствора кислоты выделялся водород объемом 50,4 мл (н.у.). Вычислите значение молярной массы эквивалента металла. *Ответ: 12,17 г/моль.*
27. Вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты в реакциях: а) с магнием, б) с гидроксидом калия, если при этом образуется кислая соль  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . *Ответ: а) 32,67 г/моль; б) 49 г/моль.*
28. При окислении металла массой 8,43 г образовался оксид массой 9,63 г. Вычислите значения молярных масс эквивалентов металла и его оксида. *Ответ: 64,2 г/экв.*
29. Вычислите значения относительной атомной массы и молярной массы эквивалента некоторого элемента, зная, что массовая доля данного элемента в его оксиде составляет 46,74 % и что на один атом его в оксиде приходится два атома кислорода. *Ответ: 28,08 г/моль.*
30. Масса  $0,327 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  газа, при 13 °С и давлении  $1,04 \cdot 10^5$  Па равна  $0,828 \cdot 10^{-3}$  кг. Вычислить молярную массу газа. *Ответ:  $57,8 \cdot 10^{-3}$  кг/моль.*

## РАЗДЕЛ 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Атомы имеют сложное строение. Большой вклад в представление о современной модели атома внесли такие ученые как Дж. Резерфорд, Томпсон, Нильс Бор, де-Бройль и др.

Современная теоретическая модель электронного строения атома позволяет успешно объяснить и даже предсказать многие свойства химических элементов, поэтому широко используется в естественных науках. Современная модель атома предполагает:

- в центре атома находится положительно заряженное ядро очень малых размеров, в котором сосредоточена почти вся масса атома;
- вокруг ядра послойно вращаются электроны, их число равно заряду ядра;
- электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по строго определенным орбитам, причем электрон не излучает электромагнитной энергии, излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной орбиты на другую.

С этой точки зрения наиболее важным является то, что вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами:  $n$  – *главное квантовое число*,  $l$  – *орбитальное квантовое число*,  $m_l$  – *магнитное квантовое число*,  $m_s$  – *спиновое квантовое число*.

Волновая функция электрона зависит от трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$ , и  $m$ . Индекс  $n$  волновой функции электрона в атоме называется **главным квантовым числом**, характеризующим энергетический уровень электрона. Оно может принимать целочисленные значения от 1, 2, 3, ... до  $\infty$ . Если  $n = \infty$ , то это значит, что электрону сообщена энергия, достаточная для его полного отделения от ядра (ионизация атома). Число энергетических уровней в атоме равно номеру периода в таблице Д.И. Менделеева, в котором находится элемент.

**Орбитальное квантовое число  $l$**  отражает симметрию пространства, в котором движется электрон. Квантовое число  $l$  является мерой орбитального механического момента электрона. Абсолютная величина этого момента зависит от  $n$  и может принимать значения:  $l = n-1$ .

Волновую функцию электрона в атоме называют *атомной орбиталью*. В соответствии со значением орбитального квантового числа  $l$  приняты следующие обозначения атомных орбиталей:

$$\begin{array}{l} l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad - \text{орбитальное квантовое число;} \\ \quad \quad s \quad p \quad d \quad f \quad - \text{обозначение орбитали.} \end{array}$$

Для уровня с главным квантовым числом  $n = 1$  возможна 1s-орбиталь, для  $n = 2$  возможны 2s- и 2p-орбитали, для  $n=3$  возможны 3s-, 3p- и 3d-орбитали, для  $n=4$  – (4s-, 4p-, 4d- и 4f) орбитали.

**Магнитное квантовое число  $m_l$**  характеризует пространственное расположение орбиталей относительно некоторого фиксированного направления. Магнитное квантовое число зависит от орбитального квантового числа и принимает значения от  $(-l$  до  $+l)$ .

Соотношения между значениями  $l$  и  $m_l$  для различных подуровней следующие:

$n$	1	2	3	4
	<b>s</b>	<b>p</b>	<b>d</b>	<b>f</b>
$l$	0	1	2	3
$m_l$	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

Следовательно, s-орбиталь не ориентирована в пространстве и ее граничной поверхностью является сфера, p-орбитали ориентированы в трех направлениях ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) и каждая имеет вид замкнутой гантелеобразной поверхности. d- и f-орбитали имеют более сложную форму.

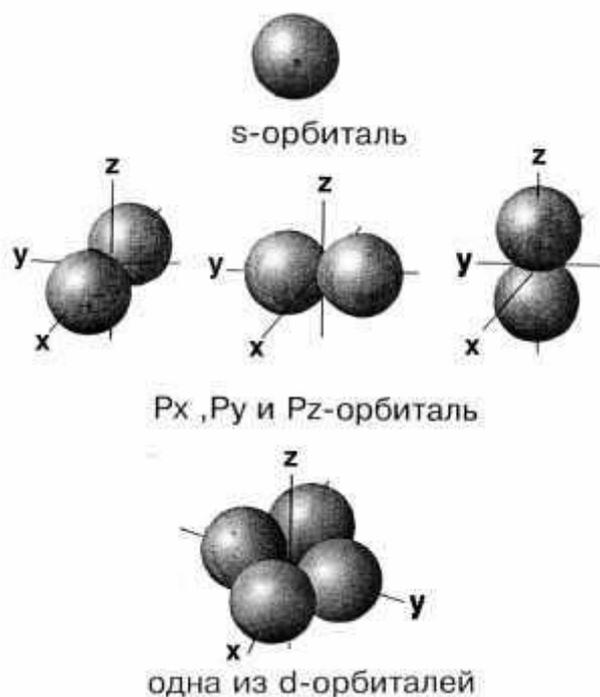


Рис. 2.1. Модели атомных орбиталей

Кроме орбитального механического момента  $\ell$ , электрон обладает собственным или врожденным механическим моментом  $s$ . Этот момент называется спином (В. Паули, 1924г.) Спин электрона возникает за счет вращения его вокруг собственной оси. По аналогии с орбитальным квантовым числом  $\ell$  вводится **спиновое квантовое число  $m_s$** . Спиновое магнитное число может принимать только два значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ . Состояния электрона с  $m_s = \frac{1}{2}$  часто называют «спин вверх», и с  $m_s = -\frac{1}{2}$  - «спин вниз». Обычно эти состояния электрона условно обозначают стрелкой, направленной вверх или вниз  $\uparrow \downarrow$ .

Таким образом, состояние электрона в атоме можно описать с помощью четырех квантовых чисел:  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  и  $m_s$ .

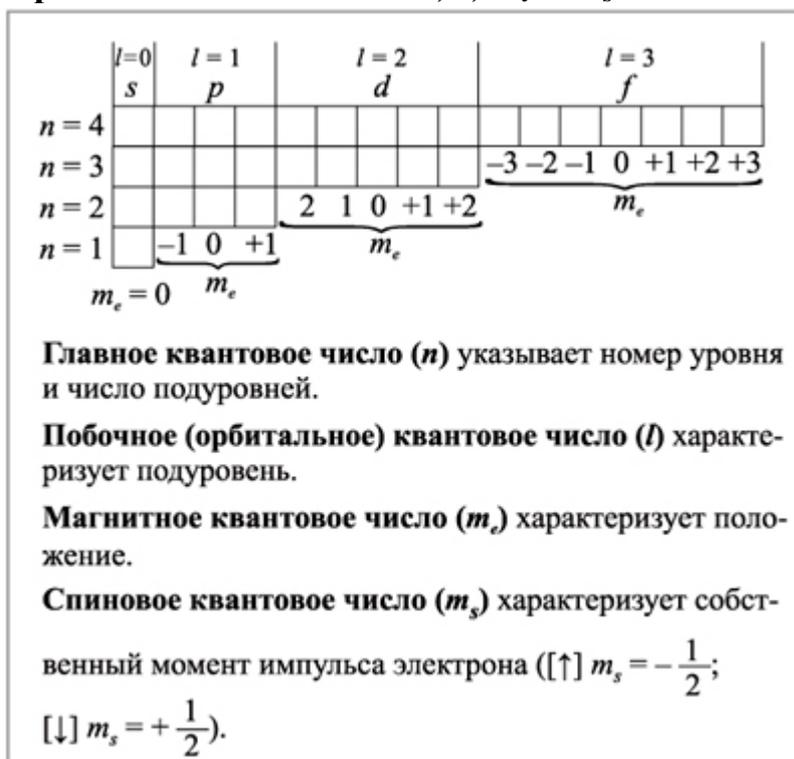


Рис.2.2. Значение квантовых чисел элементов по периодам

## 2.1. Электронная структура атома.

В электронной оболочке любого атома столько электронов, сколько протонов в его ядре, поэтому атом в целом электронейтрален. Электроны в атоме заселяют ближайшие к ядру уровни и подуровни, потому что в этом случае их энергия меньше. На каждом уровне и подуровне может помещаться только определенное количество электронов.

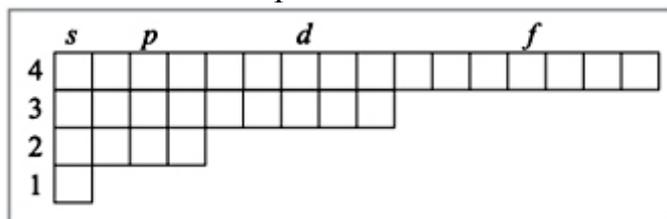
Подуровни, в свою очередь, состоят из одинаковых по энергии орбиталей. Образно говоря, если электронное облако атома сравнить с городом или улицей, где "живут" все электроны данного атома, то уровень можно сравнить с домом, подуровень - с квартирой, а орбиталь - с

комнатой для электронов. Все орбитали какого-нибудь подуровня имеют одинаковую энергию. На s-подуровне всего одна "комната"- орбиталь. На p-подуровне 3 орбитали, на d-подуровне 5, а на f-подуровне - целых 7 орбиталей. В каждой "комнате"-орбитали могут "жить" один или два электрона. Запрещение электронам находиться более чем по двое на одной орбитали называют запретом Паули - по имени ученого, который выяснил эту важную особенность строения атома. Каждый электрон в атоме имеет свой "адрес", который записывается набором четырех квантовых чисел. Главное квантовое число  $n$  в "адресе" электрона указывает номер уровня, на котором этот электрон находится. Электронная структура атома алюминия с  $n = 3$  записывается следующим образом:  ${}_{13}\text{Al } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ .

Характеристика электронов внешнего энергетического уровня атома алюминия следующая:

Номер электрона	Описание состояния электрона			
	$n$	$\ell$	$m_\ell$	$m_s$
11	3	0	0	- 1/2
12	3	0	0	+1/2
13	3	1	-1	- 1/2

Существует условное изображение электронных уровней и подуровней, называемое орбитальной диаграммой. На такой диаграмме орбитали условно изображаются квадратиками или черточками, а электроны - стрелочками. Если стрелочки направлены в разные стороны, это означает, что электроны различаются между собой особым свойством, которое называется спином электрона.



Данную систему можно назвать «гостиницей», в которую по одному «залетают» электроны и «поселяются» на определенный уровень  $n$  (1, 2, 3...), определенный подуровень (s, p, d, f). В одну «комнату» (орбиталь) может поселиться не более двух электронов (правило Паули). Поскольку s-комната (s-орбиталь) одна, то s-электронов максимум два ( $s^2$ ); p-комнат (p-орбиталей) – три, то p-электронов максимум шесть ( $p^6$ ); d-комнат (d-орбиталей) – пять, то d-электронов максимум десять ( $d^{10}$ ); f-комнат (f-орбиталей) – семь, то f-электронов максимум четырнадцать ( $f^{14}$ ). Заполнения электронов в пределах одного подуровня происходят согласно правилу Гунда - «сначала расселяем, а затем уплотняем». Согласно этому

правилу электроны предпочитают расселяться на одинаковых по энергии орбиталях (например, на трех p-орбиталях) сначала по одиночке, и лишь когда в каждой такой орбитали уже находится по одному электрону, начинается заполнение этих орбиталей вторыми электронами. Когда орбиталь заселяется двумя электронами с противоположно направленными спинами, то такие электроны называют спаренными.

Во всех моделях атома электроны называют s-, p-, d- и f-электронами в зависимости от подуровня, на котором они находятся. Элементы, у которых внешние (то есть наиболее удаленные от ядра) электроны занимают только s-подуровень, принято называть s-элементами. Точно так же существуют p-элементы, d-элементы и f-элементы.

***Как заполняются электронные уровни, подуровни и орбитали по мере усложнения атома.***

Если говорить более строго, то относительное расположение подуровней обусловлено не столько их большей или меньшей энергией, сколько требованием минимума полной энергии атома.

*Распределение электронов по атомным орбиталям происходит, начиная с орбитали, имеющей наименьшую энергию (принцип минимума энергии), т.е. электрон садится на ближайшую к ядру орбиталь. Это значит, что сначала заполняются электронами те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел ( $n + \ell$ ) была минимальной. Так энергия электрона на 4s-подуровне меньше энергии электрона, находящегося на 3d-подуровне. Следовательно, заполнение электронами подуровней происходит в следующем порядке:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \sim 4f < 6p < 7s < 6d \sim 5f < 7p$ .*

Исходя из этого требования, минимум энергии достигается у большинства атомов тогда, когда их подуровни заполняются в показанной выше последовательности. Но есть и исключения, которые вы можете найти в таблицах "Электронные конфигурации элементов", однако эти исключения редко приходится принимать во внимание при рассмотрении химических свойств элементов.

Атом **хрома** имеет электронную конфигурацию не  $4s^2 3d^4$ , а  $4s^1 3d^5$ . Это является примером того, как стабилизация состояний с параллельными спинами электронов преобладает над незначительной разницей энергетических состояний подуровней 3d и 4s (правила Гунда), то есть энергетически выгодными состояниями для d-подуровня являются  $d^5$  и  $d^{10}$ . Энергетические диаграммы валентных подуровней атомов хрома и меди представлены на рис.2.1.1.

Подобный переход одного электрона с s-подуровня на d-подуровень происходит еще у 8 элементов: **Cu, Nb, Mo, Ru, Ag, Pt, Au**. У атома **Pd** происходит переход двух s-электронов на d-подуровень:  $Pd 5s^0 4d^{10}$ .

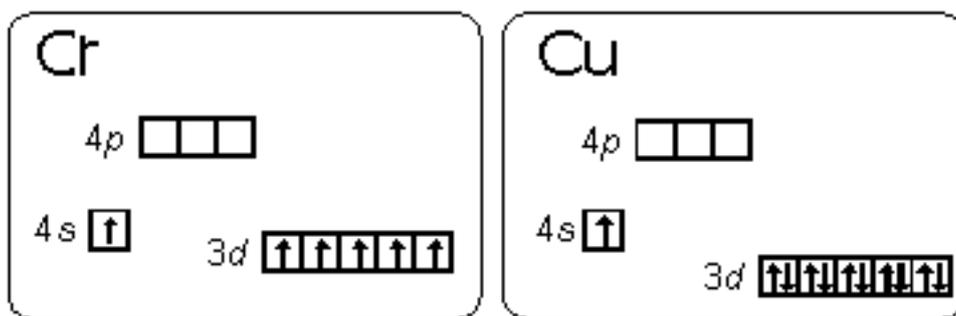


Рис.2.1.1. Энергетические диаграммы валентных подуровней атомов хрома и меди

**Правила заполнения электронных оболочек:**

1. Сначала выясняем, сколько всего электронов содержит атом интересующего нас элемента. Для этого достаточно знать заряд его ядра, который, всегда равен порядковому номеру элемента в Периодической таблице Д.И.Менделеева. Порядковый номер (число протонов в ядре) в точности равен и числу электронов во всем атоме.
2. Последовательно заполняем орбитали, начиная с 1s-орбитали, имеющимися электронами, учитывая принцип минимальной энергии. При этом нельзя располагать на каждой орбитали более двух электронов с противоположно направленными спинами (правило Паули).
3. Записываем электронную формулу элемента.

Атом – это сложная, динамически устойчивая микросистема взаимодействующих частиц: протонов  $p^+$ , нейтронов  $n^0$  и электронов  $e^-$ .

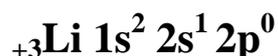


Рис.2.1.2. Заполнение энергетических уровней электронами элемента фосфора

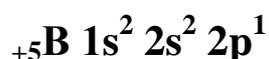
Электронную структуру атома водорода ( $z=1$ ) можно изобразить следующим образом:  ${}_{+1}\text{H } 1s^1$ ,  $n = 1 \uparrow$ , где квантовая ячейка (атомная орбиталь) обозначается в виде линии или квадрата, а электроны – в виде стрелок.

Каждый атом последующего химического элемента в периодической системе представляет собой многоэлектронный атом.

Атом лития, так же как и атом водорода и гелия, имеет электронную структуру s-элемента, т.к. последний электрон атома лития «садится» на s-подуровень:



В атоме бора появляется первый электрон в p-состоянии:



Запись электронной формулы проще показать на конкретном примере. Допустим, нам надо выяснить электронную формулу элемента с порядковым номером 7. В атоме такого элемента должно быть 7 электронов. Заполним орбитали семью электронами, начиная с нижней 1s-орбитали.

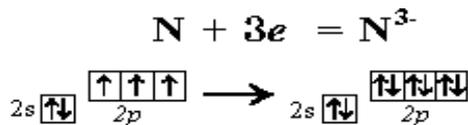
Итак, 2 электрона расположатся на 1s-орбитали, еще 2 электрона - на 2s-орбитали, а оставшиеся 3 электрона смогут разместиться на трех 2p-орбиталях.

Электронная формула элемента с порядковым номером 7 (это элемент азот, имеющий символ “N”) выглядит так:



Рассмотрим действие правила Гунда на примере атома азота:  $\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ . На 2-м электронном уровне есть три одинаковых p-орбитали:  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . Электроны заселят их так, что на каждой из этих p-орбиталей окажется по одному электрону. Объясняют это тем, что в соседних ячейках электроны меньше отталкиваются друг от друга, как одноименно заряженные частицы. Полученная нами электронная формула азота несет очень важную информацию: 2-й (внешний) электронный уровень азота заполнен электронами не до конца (на нем  $2 + 3 = 5$  валентных электронов) и до полного заполнения не хватает трех электронов.

Внешним уровнем атома называется самый далекий от ядра уровень, на котором есть валентные электроны. Именно эта оболочка соприкасается при столкновении с внешними уровнями других атомов в химических реакциях. При взаимодействии с другими атомами азот способен принять 3 дополнительных электрона на свой внешний уровень. При этом атом азота получит завершённый, то есть максимально заполненный внешний электронный уровень, на котором расположатся 8 электронов.



Завершенный уровень энергетически выгоднее незавершенного, поэтому атом азота должен легко реагировать с любым другим атомом, способным предоставить ему 3 дополнительных электрона для завершения его внешнего уровня.

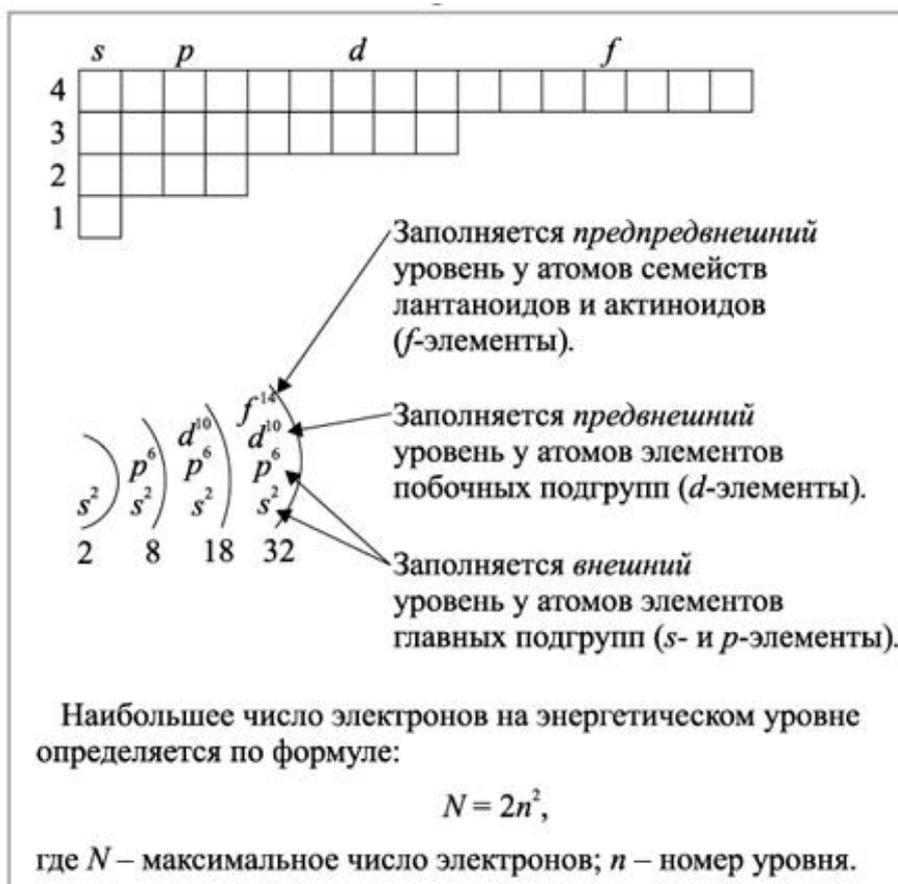
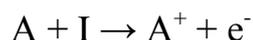


Рис.2.1.3. Заполнение энергетических уровней у s-, p-, d- и f- элементов электронами

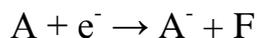
**Склонность атомов к отдаче и присоединению электронов.**

Известно, что склонность атома отдавать свои и присоединять чужие электроны зависит от его энергетических характеристик (энергии ионизации и энергии сродства к электрону). Какие же атомы более склонны отдавать свои электроны, а какие – принимать чужие?

**Энергией ионизации  $I$**  называют минимальное значение энергии, необходимое для удаления электрона из атома А с образованием положительного иона (катиона):



**Сродством к электрону  $F$**  называется энергия, которая выделяется при присоединении к нейтральному атому  $A$  электрона с образованием отрицательного иона (аниона):



Характеристика, которая отражает способность атома в молекуле, оттягивать на себя электронную плотность других атомов называется **электроотрицательностью атома (ЭО)**. Она возрастает у атомов в периодической системе Д.И.Менделеева в периодах слева направо и в группах – снизу вверх.

Таблица 2.1.1.

### Электроотрицательности элементов по шкале Л. Полинга

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

Наиболее склонны отдавать свои электроны атомы элементов I группы и особенно атомы цезия (самые большие). Наиболее склонны принимать чужие электроны атомы элементов VII группы и особенно атомы фтора и хлора (самые маленькие). Атомы благородных газов не склонны ни отдавать электроны, ни принимать их.

#### **Способность атомов отдавать электроны.**

Во-первых, в химических реакциях атом может отдавать только валентные электроны, так как отдавать остальные энергетически крайне невыгодно. Во-вторых - атом "легко" отдает (если склонен) только первый электрон. Второй электрон он отдает значительно труднее (в 2-3 раза), а третий –

еще труднее (в 4-5 раз). Таким образом, атом может отдать один, два и, значительно реже, три электрона.

*А сколько электронов атом может принять?*

Во-первых, в химических реакциях атом может принимать электроны только на валентные подуровни. Во-вторых, выделение энергии происходит только при присоединении первого электрона (и то далеко не всегда). Присоединение второго электрона всегда энергетически невыгодно, а третьего – тем более. Тем не менее, атом может присоединить один, два и (крайне редко) три электрона, как правило, столько, сколько ему не хватает для заполнения своих валентных подуровней.

Энергетические затраты на ионизацию атомов и на присоединение к ним второго или третьего электрона компенсируются за счет энергии, выделяющейся при образовании химических связей.

В результате потери или присоединения электронов атом перестает быть электронейтральным и превращается в заряженную частицу, называемую ионом. В табл.2.1.2. представлены примеры образования заряженных частиц из электронейтральных атомов.

Таблица 2.1.2.

### Примеры образования ионов за счет отдачи или присоединения электронов атомами

$\text{Na}^0 - e^- = \text{Na}^+$ $[\text{He}]3s^1 \rightarrow [\text{He}]3s^0$	$\text{F}^0 + e^- = \text{F}^-$ $[\text{He}]2s^2 2p^5 \rightarrow [\text{He}]2s^2 2p^6$
$\text{Ba}^0 - 2e^- = \text{Ba}^{2+}$ $[\text{He}]6s^2 \rightarrow [\text{He}]6s^0$	$\text{O}^0 + 2e^- = \text{O}^{2-}$ $[\text{He}]2s^2 2p^4 \rightarrow [\text{He}]2s^2 2p^6$
$\text{Al}^0 - 3e^- = \text{Al}^{3+}$ $[\text{Ne}]3s^2 3p^1 \rightarrow [\text{Ne}]3s^0 3p^0$	$\text{I}^0 + e^- = \text{I}^-$ $[\text{Kr}, 4d^{10}] 5s^2 5p^5 \rightarrow [\text{Kr}, 4d^{10}] 5s^2 5p^6$
$\text{Mn}^0 - 2e^- = \text{Mn}^{2+}$ $[\text{Ar}]4s^2 3d^5 \rightarrow [\text{Ar}]3d^5$	$\text{N}^0 + 3e^- = \text{N}^{3-}$ $[\text{He}]2s^2 2p^3 \rightarrow [\text{He}]2s^2 2p^6$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

31. Определите количество протонов и нейтронов в ядре атома платины.
32. При бомбардировке нейтронами изотопов  $^{10}_5\text{B}$  и  $^{55}_{25}\text{Mn}$  выделяется  $\alpha$ -частица и образуются изотопы  $^7_3\text{Li}$  и  $^{52}_{23}\text{V}$ . Составьте в полной и сокращенной формах уравнения протекающих ядерных реакций.
33. Электрон в атоме характеризуется набором квантовых чисел:  $n = 3$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = 0$ . Какая форма записи отражает энергетическое состояние электрона?
34. Какой энергетический подуровень заполняется электронами раньше:  $5s$  или  $4d$ ;  $6s$  или  $5p$  и почему?
35. Составьте электронные формулы атомов элементов № 20 и № 53. На каких энергетических уровнях и подуровнях находятся валентные электроны?
36. Определите, каким элементам соответствуют приведенные электронные структуры:
  - а) ....  $4s^2 3d^6$ ,
  - б) ....  $6s^2 5d^1 4f^7$ ,
  - в) ....  $5s^2 4d^{10} 5p^2$ ?
37. Заряды ядер элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, а свойства простых веществ повторяются периодически. Как это объяснить?
38. Почему водород в периодической системе обычно помещают либо в первой группе и в то же время в скобках в седьмой, либо в седьмой группе и в то же время в скобках в первой. Приведите примеры реакций, доказывающих двойственную химическую природу водорода.
39. Чем обусловлена высокая химическая активность щелочных металлов? Составьте электронные схемы строения атомов натрия и цезия. У какого из этих элементов ярче выражены металлические свойства и почему?
40. Составить электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22. Показать распределение электронов этих атомов по атомным электронным орбиталям.
41. Составить электронную и электронно-графическую формулы атома кремния в нормальном и возбужденном состояниях.
42. Какой подуровень заполняется в атоме электронами после заполнения подуровня  $4p$ ? Ответ объяснить.
43. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составить формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

44. У какого из элементов четвертого периода – марганца или брома сильнее выражены металлические свойства?
45. При бомбардировке нейтронами изотопов  $^{10}_5\text{B}$  и  $^{55}_{25}\text{Mn}$  выделяется  $\alpha$ -частица и образуются изотопы  $^7_3\text{Li}$  и  $^{52}_{23}\text{V}$ . Составьте в полной и сокращенной формах уравнения протекающих ядерных реакций.
46. Электрон в атоме характеризуется набором квантовых чисел:  $n = 3$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = 0$ . Какая форма записи отражает энергетическое состояние электрона?
47. Какой энергетический подуровень заполняется электронами раньше:  $5s$  или  $4d$ ;  $6s$  или  $5p$  и почему?
48. Составьте электронные формулы атомов элементов № 20 и № 53. На каких энергетических уровнях и подуровнях находятся валентные электроны?
49. Составить электронную формулу элемента с порядковым номером 82. По форме записи определить, в каком периоде и группе находится данный элемент, и какому семейству он принадлежит. Составить графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей атома этого элемента в нормальном и возбужденном состояниях.
50. Напишите электронные формулы атомов углерода и серы и формулы соединений их с кислородом и водородом.
51. Изобразите электронные и электронно-графические формулы атомов  $^5_5\text{V}$  и  $^{21}_{21}\text{Sc}$ . Укажите валентные электроны. К какому семейству относятся атомы данных элементов?
52. Рассчитайте среднюю массу атома хлора.
53. Из какого числа атомов состоят  $1\text{ г}$  и  $1\text{ см}^3$  магния?
54. Указать возможные степени окисления элемента  $^9_9\text{F}$ ? Докажите на основании электронной конфигурации данного атома.
55. Указать возможные степени окисления элемента  $^{32}_{32}\text{Ge}$ ? Докажите на основании электронной конфигурации данного атома.
56. Какой инертный газ и ионы каких элементов имеют одинаковую электронную конфигурацию с частицей, возникающей в результате удаления из атома кальция всех валентных электронов?
57. Могут ли электроны иона  $\text{Al}^{3+}$  находиться на следующих орбиталях: а)  $2p$ ; б)  $1p$ ; в)  $3d$ ?
58. Напишите электронную конфигурацию атома неона в первом возбужденном состоянии.
59. Каков состав ядер изотопов  $^{12}_6\text{C}$  и  $^{13}_6\text{C}$ ,  $^{14}_7\text{N}$  и  $^{15}_7\text{N}$ ?
60. У какого из перечисленных ниже соединений наименее выражены кислотные свойства?  
 А)  $\text{HNO}_3$ , б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , г)  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ .

### РАЗДЕЛ 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Знание природы взаимодействия атомов в веществе является основополагающим для выявления многообразия химических соединений, определения состава материалов, их строения и реакционной способности.

Причиной возникновения химической связи является такое состояние атома, при котором он всегда стремится восполнить свою оболочку до двух- или восьмиэлектронного облака. При взаимодействии атомов образуется устойчивая молекула, причем потенциальная энергия молекулы, всегда меньше энергии исходных атомов. Химическая связь образуется только тогда, когда потенциальная энергия при сближении атомов понижается.

В химической связи участвуют валентные электроны, расположенные на внешнем или предвнешнем энергетических уровнях, а, следовательно, менее прочно связанные с ядром. В табл. 3.1 и на рис.3.1. представлены примеры электронных формул атомов.

Таблица 3.1.

#### Примеры электронных формул атомов

Атом	Полная	Сокращенная	Валентная
Водород Н	$1s^1$	-	$1s^1$
Азот N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^3$
Хлор Cl	$1s^2 2s^2 2p^3 3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^5$
Марганец Mn	$1s^2 2s^2 2p^3 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^5$
Мышьяк As	$1s^2 2s^2 2p^3 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$	$4s^2 3d^{10} 4p^3$	$4s^2 4p^3$
Криптон Kr	$1s^2 2s^2 2p^3 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	$4s^2 4p^6$

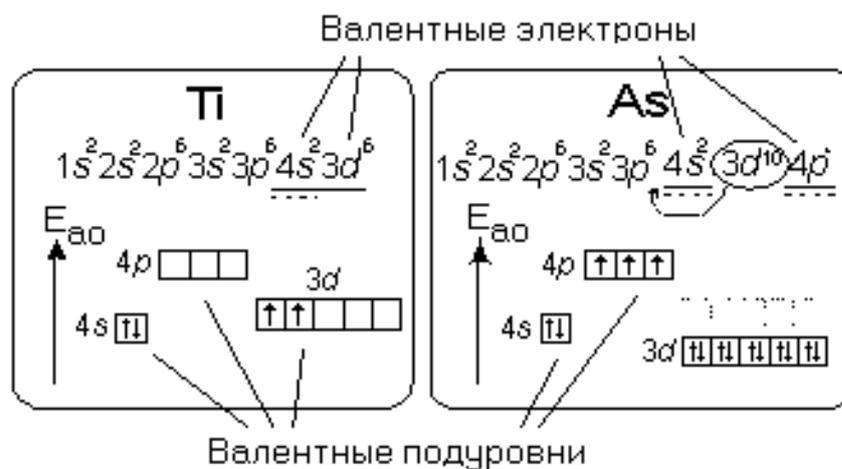


Рис.3.1. Валентные подуровни и валентные электроны атомов титана и мышьяка.

У s- и p- элементов валентными являются электроны внешнего слоя ( $ns^2np^6$ ), у d- элементов валентными являются электроны s- состояния внешнего слоя и d – состояния предвнешнего слоя ( $ns^2(n-1)d^{10}$ ), у f- элементов (лантаноиды и актиноиды) электроны f- состояния не являются валентными и в химической связи не участвуют.

Для описания химической связи в веществе необходимо знать распределение электронной плотности атомов. В зависимости от характера распределения электронной плотности в веществе различают три основных типа химической связи: **ковалентную, ионную и металлическую.**

Таблица 3.2.

**Сравнение видов химической связи.**

Сравниваемые признаки	Виды химической связи		
	Ковалентная	Ионная	Металлическая
Способ образования связи	Образование общих электронных пар	Взаимное притяжение разноименно заряженных ионов	Притяжение ионов металлов и свободных электронов
Характер участвующих в образовании связи частиц (атомы или ионы)	Преимущественно атомы неметаллов	Преимущественно ионы металлов и неметаллов	Ионы металлов и свободные электроны
Строение твердых веществ	Молекулярные или атомные кристаллические решетки	Ионный кристалл (ионная кристаллическая решетка)	Кристалл металла (металлическая кристаллическая решетка)

**Ионная связь** – это электростатическое взаимодействие между ионами с зарядами противоположного знака. Ионная связь образуется в результате значительного переноса электронной плотности от одного атома к другому. Такой тип связи возможен только между атомами, которые резко отличаются по свойствам (типичные металлы с низким потенциалом ионизации соединяются с типичными неметаллами с большим сродством к электрону).

Ионная связь в отличие от ковалентной характеризуется ненаправленностью и ненасыщенностью связи. Обладая силовым полем, каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Данные свойства обуславливают склонность ионных молекул к соединению их друг с другом. Энергетически наиболее выгодно, когда каждый электрон окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако, из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов. В обычных условиях ионные соединения имеют кристаллическую решетку, в которой каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака, где все связи равноценны, так что весь кристалл можно рассматривать как единую молекулу.

В качестве примеров можно привести  $MgS$ ,  $NaCl$ , которые при обычных условиях являются твердыми веществами, имеют высокие температуры плавления и кипения, их расплавы или растворы проводят электрический ток.

**Металлическая связь.** Большинство металлов обладают рядом свойств, имеющих общий характер, и отличающийся от свойств других простых или сложных веществ. Это высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи – металлической связи. Атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов, которые слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. В результате этого в кристаллической решетке металла появляются положительные ионы и свободные электроны. Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов. В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве.

В случае металлов нельзя говорить о направленности связей, так как валентные электроны распределены по кристаллу почти равномерно. Этим объясняется пластичность металлов, т.е. возможность смещения ионов и атомов в любом направлении без нарушения связи.

В результате эксперимента было установлено, что образование химической связи возможно только при противоположных спинах электронов, образующих неразрывную общую пару. Такая химическая связь (двухэлектронная двухцентровая) получила название **ковалентной**.

***Ковалентная связь – связь, образованная парой электронов с противоположно направленными спинами.***

Она может образоваться двумя способами: по *обменному механизму и донорно-акцепторному (см. далее)*.

В зависимости от характера распределения электронной плотности молекулы могут быть **полярными** и **неполярными**. Если в молекуле каждое электронное облако, образованное общей парой электронов, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов, то такая связь называется неполярной ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ). Если же соединение состоит из атомов различных элементов и общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов, то такая связь считается полярной ( $NH_3$ ,  $CH_4$ ). В полярных молекулах общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, и в тем большей степени, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов.

Полярность молекул оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими веществ. Взаимное притяжение полярных молекул и упрочнение связи между ними указывает на то, что вещества, образованные такими молекулами, имеют более высокие температуры плавления и кипения. Жидкости, состоящие из полярных молекул, способствуют электростатической диссоциации растворенных в них веществ.

Следует отметить, что из всех известных типов химической связи наибольшее внимание заслуживает ковалентная связь, которая в зависимости от способа перекрывания атомных орбиталей (АО) может образовывать (сигма), (пи) и (дельта)-связи.

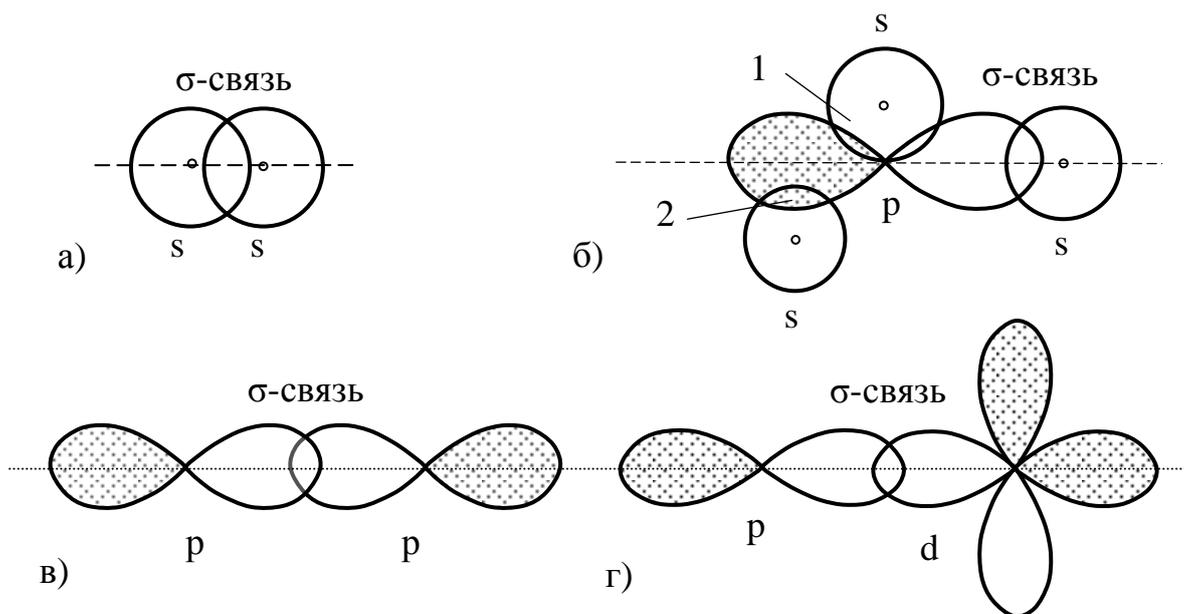


Рис.4. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\sigma$ -связи.  
1 и 2 – примеры перекрывания АО, не приводящих к образованию связи.

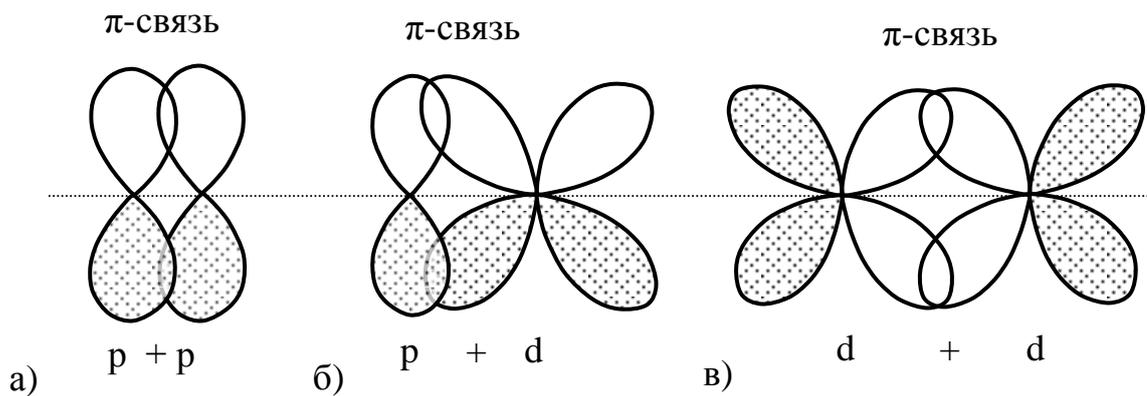


Рис.3.2. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\pi$ -связей.

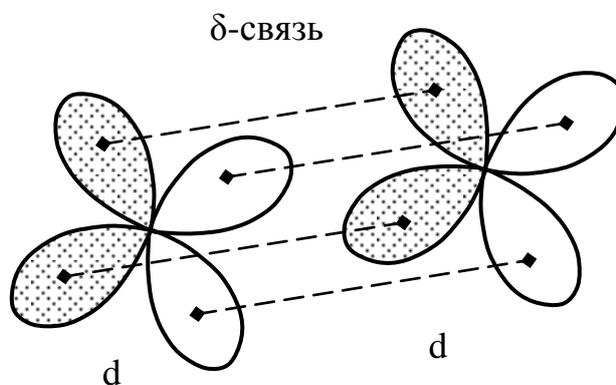
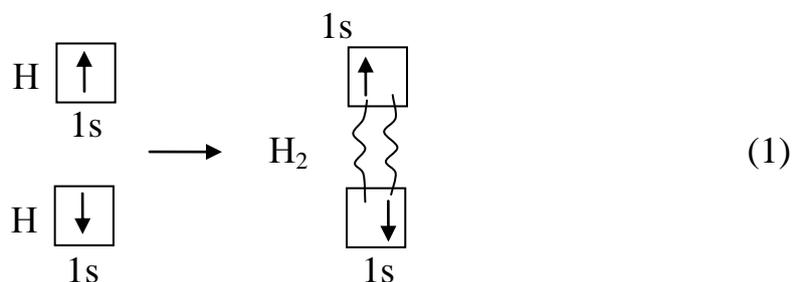
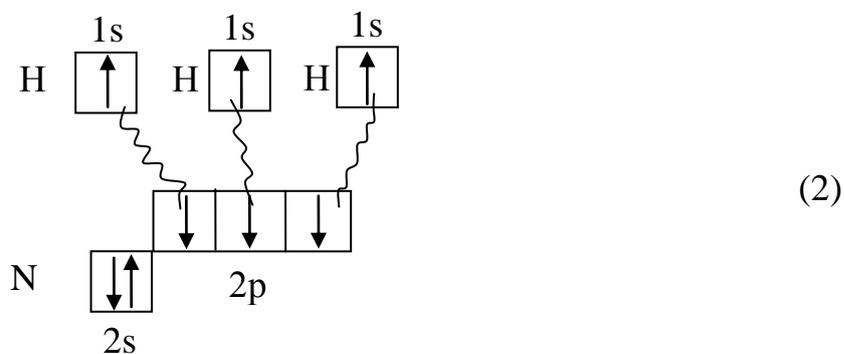


Рис.3.3. Схема перекрывания  $d$ -орбиталей при образовании  $\delta$ -связи.

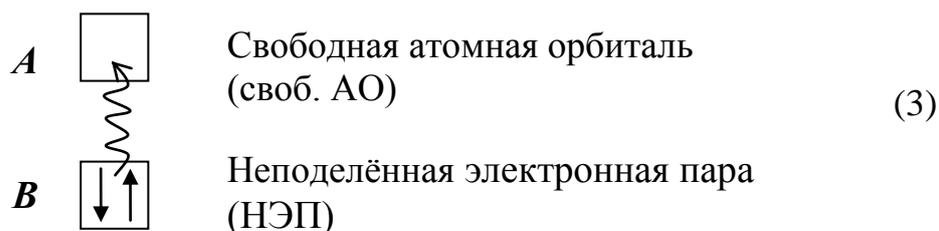
В качестве первого примера рассмотрим образование молекулы водорода  $H_2$  в виде схемы (1):



В качестве второго примера рассмотрим описание молекулы аммиака  $NH_3$ , в состав которой, наряду с тремя атомами водорода, входит атом азота, у которого валентность совпадает с числом неспаренных валентных электронов (схема 2):

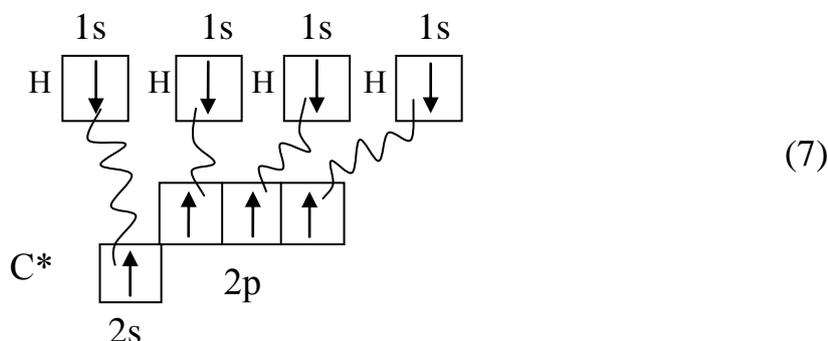


Напомним, что представленный выше способ получил название *обменного механизма* образования ковалентной связи, когда каждый атом предоставляет на связь по одному неспаренному электрону. Однако в методе ВС нет ограничений, налагаемых на «происхождение» общей электронной пары между атомами. Возможен и иной, *донорно-акцепторный механизм* образования ковалентной связи, когда один из партнёров предоставляет для её образования не один электрон, а готовую пару электронов (неподелённую электронную пару НЭП), а второй – только свободную орбиталь (3):





В возбужденном состоянии атом углерода имеет во внешнем слое необходимые четыре неспаренных электрона, что позволяет показать образование молекулы  $\text{CH}_4$  следующим образом:



Из представленной схемы (7) видно, что валентные возможности атома углерода на этом исчерпаны.

Для описания образования химической связи существует несколько методов. Наиболее часто применяются два: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

### МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

В основе метода валентных связей (МВС) лежит принцип образования гибридных молекулярных орбиталей.

Теория гибридизации валентных орбиталей по методу валентных связей (ВС) дает представление о пространственной конфигурации молекул и комплексных ионов. Согласно этому представлению химические связи образуются за счет перекрывания гибридных (видоизмененных) атомных орбиталей, которые приведены все к одному виду – вытянутые в одном направлении от ядра. В этом случае достигается максимальное перекрывание электронных облаков, а, следовательно, и химическая связь, образовавшаяся с участием электрона гибридной орбитали должна быть прочной.

Такая деформация электронных облаков требует затраты энергии, однако эти затраты компенсируются образованием более прочных химических связей. Тип гибридизации определяется числом атомных орбиталей участвующих в химической связи.

В гибридизации может принимать участие разное число АО разного типа. Обычно от 2 до 6. Рассмотрим наиболее типичные случаи.

***sp-гибридизация*** имеет место при участии двух орбиталей: одной s-

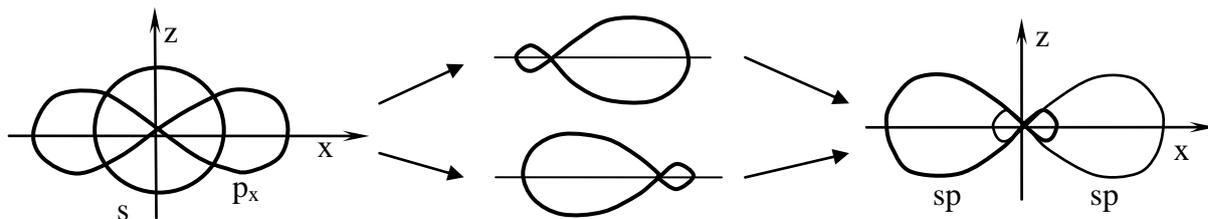
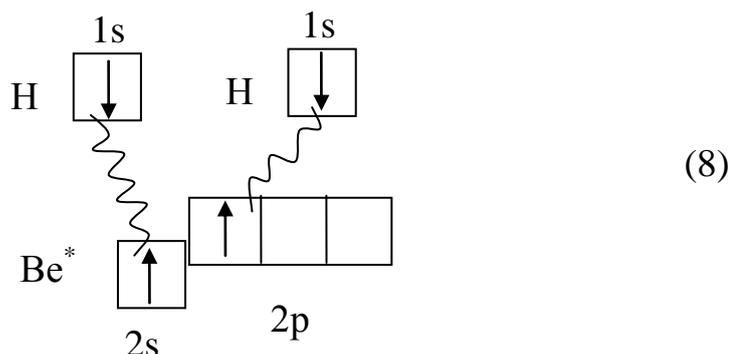


Рис.3.4. Получение и расположение sp-гибридных орбиталей.

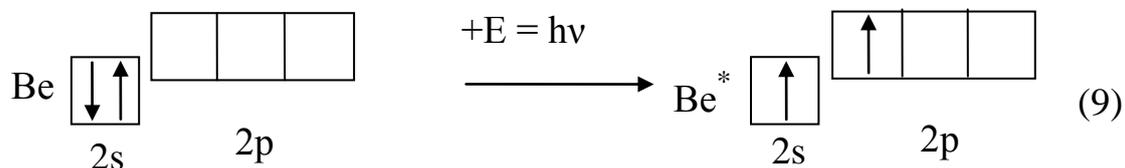
и одной p- атомных орбиталей. При этом в соответствии с условиями гибридизации должны образоваться две равноценные и симметрично расположенные в пространстве, как это представлено на рис. 3.4, sp-гибридные орбитали.

Рассмотрим образование гидроксида бериллия  $\text{BeH}_2$ . В нормальном состоянии атом бериллия (схема 8) не содержит неспаренных электронов, оба его валентных 2s-электрона спарены и не могут участвовать в образовании сразу двух ковалентных связей. Для этого требуется переход



атома Be в возбуждённое состояние (схема 9).

В возбуждённом состоянии атом бериллия имеет во внешнем слое два неспаренных электрона, что позволяет показать образование молекулы типа  $\text{BeX}_2$  следующим образом:



В случае образования отдельных молекул типа  $\text{BeX}_2$  они должны иметь линейную форму (рис.3.5.) и одинаковую прочность связей.

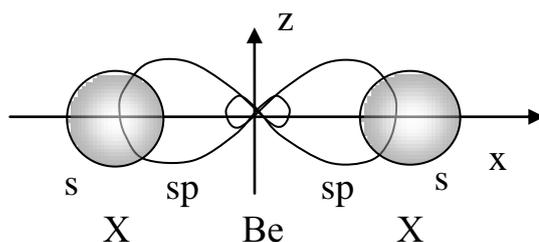


Рис.3.5. Схема образования связей в молекуле  $\text{BeX}_2$ .

**$sp^2$ -гибридизация** имеет место при участии трёх орбиталей: одной s- и двух p-орбиталей. При этом образуются три равноценные и симметричные  $sp^2$ -гибридные орбитали, которые располагаются в одной плоскости с валентными углами  $120^\circ$  (рис.3.5.).

Для удобства в качестве примера рассмотрим соединение бора в виде  $\text{BH}_3$ . Поскольку в нормальном состоянии атом бора содержит только один неспаренный электрон вместо необходимых трёх, то необходимо перевести атом бора в возбуждённое состояние (схема 10).

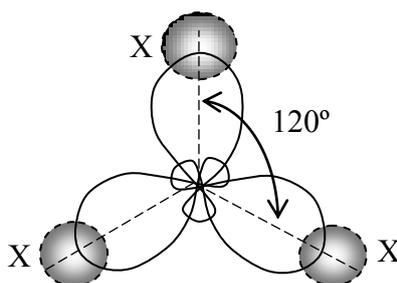
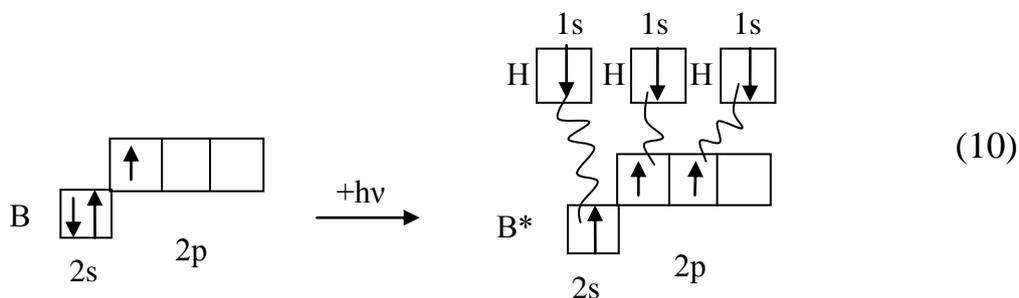


Рис.3.5. Взаимное расположение  $sp^2$ -гибридных облаков и схема образования связей в молекуле  $\text{BX}_3$ .



Исходя из представленной схемы (10), делается вывод, что при образовании молекул типа  $\text{BX}_3$  имеет место  $sp^2$ -гибридизация, поэтому они будут иметь форму правильного треугольника (рис.3.5.) и все связи B–X будут равноценны.

При  $sp^3$ -гибридизации требуется участие одной s- и трёх p-орбиталей. В этом случае образуются четыре одинаковых  $sp^3$ -ГО. Поскольку три p-орбитали располагаются в пространстве, то и расположение ГО будет пространственным, направленным в силу симметрии к вершинам соответствующей правильной объёмной фигуры – тетраэдра.

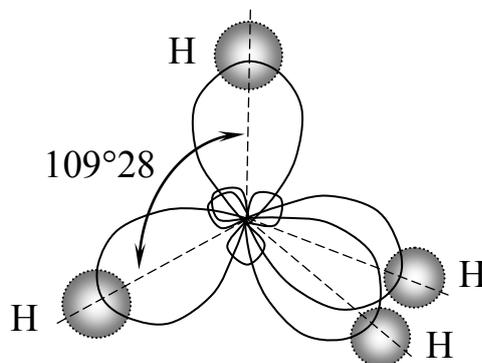


Рис.3.6. Взаимное расположение  $sp^3$ -ГО и схема образования связей в молекуле  $CH_4$ .

Такой тип гибридизации имеет место, например, в возбуждённом атоме углерода при образовании молекулы метана  $CH_4$  (схемы 6 и 7), имеющей тетраэдрическую конфигурацию (рис.3.6.).

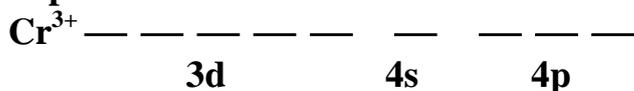
У элементов третьего и более высоких периодов в гибридизации способны участвовать и d-орбитали. Наиболее типичными являются  $sp^3d^2$  – гибридизация, реже  $sp^2d$  и  $sp^3d$ , предполагается существование и более экзотических случаев гибридизации.

### Строение комплексных ионов по методу валентных связей (ВС).

Теория ВС объясняет образования комплексов с помощью донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов.

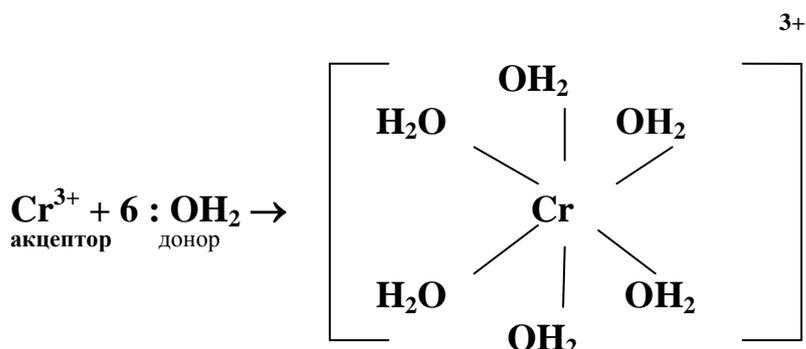
Рассмотрим октаэдрическое строение комплексного иона  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , который образовался в результате донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя  $Cr^{3+}$  с лигандами  $H_2O$ . Для объяснения состава комплекса  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  воспользуемся методом валентных связей.

Строение атома хрома следующее:  $Cr^0(3d^5 4s^1 4p^0) \rightarrow Cr^{3+}(3d^3 4s^0 4p^0)$ , следовательно комплексообразователь  $Cr^{3+}$  имеет электронное строение  $3d^3 4s^0 4p^0$ .



Это значит, что ион  $Cr^{3+}$ , имея шесть свободных орбиталей, может присоединить по донорно-акцепторному механизму 6 молекул воды,

каждая из которых имеет неподеленную (несвязанную) электронную пару. Все шесть ковалентных связей  $\text{Cr} - \text{H}_2\text{O}$  равноценны.



Октаэдрическое строение этого иона определяется  $sp^3d^2$  – гибридизацией орбиталей комплексообразователя хрома.

Подобные комплексы образуются также при взаимодействии иона  $\text{Cr}^{3+}$  с фторид – ионом  $\text{F}^-$  или гидроксид-ионом  $\text{OH}^-$ :  $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ;  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

## МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Метод МО является более совершенным методом описания строения молекул. Если метод ВС позволяет судить о направленности строения молекул, определяет форму молекулы или иона, то метод МО дает более полную информацию о строении, указывает на прочность связи, возможность существования молекулы, магнитные свойства вещества.

В основе этого метода лежит представление о том, что все электроны данной молекулы или иона (как и в атоме) распределяются по соответствующим молекулярным орбиталям. По аналогии с атомными s-, p-, d-, f- орбиталями, молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -,  $\phi$ -, ....

Описать молекулу по теории МО – это значит определить ее орбитали, их энергию и выяснить характер распределения электронов по орбиталям в порядке возрастания их энергии. Образование молекулярных орбиталей можно представить как результат сложения и вычитания взаимодействующих атомных орбиталей. Метод МО основан на следующих правилах:

1. При сближении атомов до расстояния химических связей, из атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные, число полученных молекулярных орбиталей равно числу исходных атомных.

2. Перекрываются атомные орбитали, близкие по энергии. В результате перекрывания двух атомных орбиталей образуются две

молекулярные. Одна из них имеет меньшую энергию по сравнению с исходными атомными и называется связывающей, а вторая молекулярная орбиталь обладает большей энергией, чем исходные атомные орбитали, и называется разрыхляющей.

3. При перекрывании атомных орбиталей возможно образование и  $\sigma$ -связи (перекрывание по оси химической связи), и  $\pi$ -связи (перекрывание по обе стороны от оси химической связи).

4. На одной молекулярной орбитали (как, впрочем, и атомной) возможно нахождение не более двух электронов (принцип Паули).

5. Электроны занимают молекулярную орбиталь с наименьшей энергией (принцип наименьшей энергии).

6. Заполнение орбиталей вырожденных (с одинаковой энергией) происходит последовательно по одному электрону на каждую из них.

Схема образования и форма данных молекулярных орбиталей с учётом изложенного выше представлена на рис.3.7:

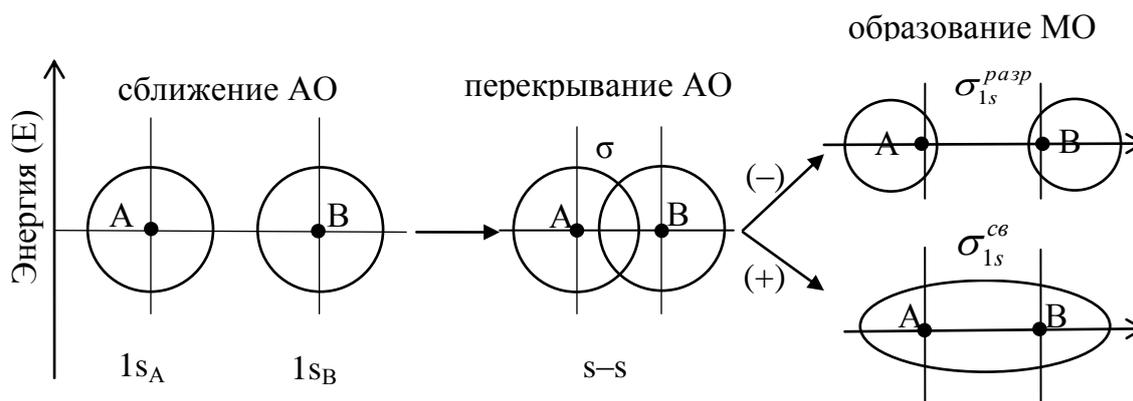


Рис.3.7. Схема образования молекулярных  $\sigma$ -орбиталей из двух s-АО.

В силу осевой симметрии обеих молекулярных орбиталей относительно линии, связывающей ядра атомов, это  $\sigma$ -орбитали. В общем случае обозначение МО, кроме типа связи ( $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -) содержит также указание на их характер (связывающие, разрыхляющие, несвязывающие) и вид исходных АО: например,  $\sigma_{1s}^{св}$  и  $\sigma_{1s}^{разр}$  или  $\sigma_s$  и  $\sigma_s^*$  (звёздочка указывает на возбуждённое состояние).

Результаты линейной комбинации исходных АО в методе МО нагляднее демонстрировать в виде энергетической диаграммы. Для

рассмотренного выше случая энергетическая диаграмма представлена на рис.3.8.

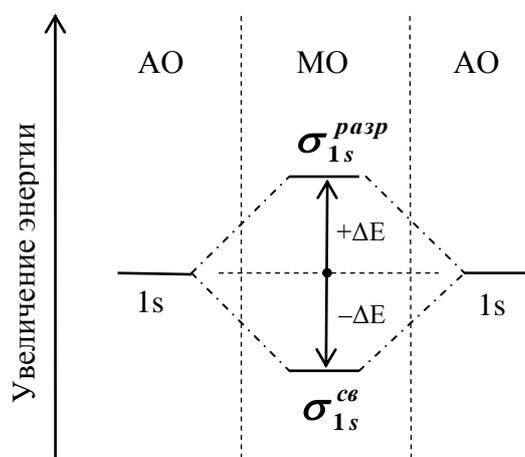


Рис.3.8. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул элементов первого

Заполнение молекулярных орбиталей электронами подчиняется тем же основным принципам, что и атомных орбиталей. В соответствии с этим энергетическая диаграмма молекулы водорода будет выглядеть так, как представлено на рис.3.7.

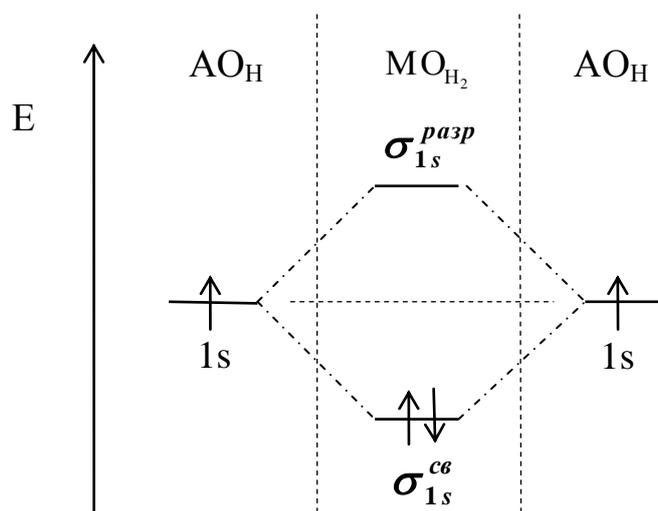


Рис.3.7. Энергетическая диаграмма молекулы водорода.

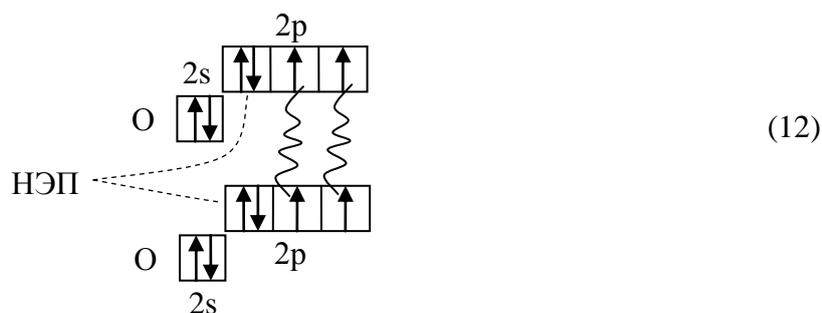
В нормальном состоянии молекулы водорода оба её электрона согласно принципу минимума энергии занимают наиболее низкую орбиталь  $\sigma_{1s}^{св}$  и согласно принципу Паули имеют противоположные

спины. Таким образом, ёмкость МО так же, как и АО составляет два электрона. Суммарный спин при этом равен нулю, т.е. молекула должна быть диамагнитной, что и наблюдается в действительности.

Изучение молекулярных спектров двухатомных молекул образованных элементами начала 2-ого периода вплоть до азота N<sub>2</sub> дало следующий порядок следования МО:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_y = \pi_z < \sigma_x < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_x^* \quad (11)$$

Другим характерным примером, который обычно используют для того, чтобы продемонстрировать дополнительные возможности метода МО, недоступные МВС, является описание строения молекулярного кислорода O<sub>2</sub>. Так, например, при совпадении данных обоих методов о двукратности связи в молекуле кислорода метод ВС не позволяет предсказывать магнитные свойства, согласно ему данная молекула диамагнитна, т.к. все электроны спарены:



В действительности молекулярный кислород парамагнитен. Метод МО позволяет объяснить это, как видно из рис. 3.9, наличием двух неспаренных электронов на  $\pi$ -разрыхляющих орбиталях ( $\pi_y^*$  и  $\pi_z^*$ ).

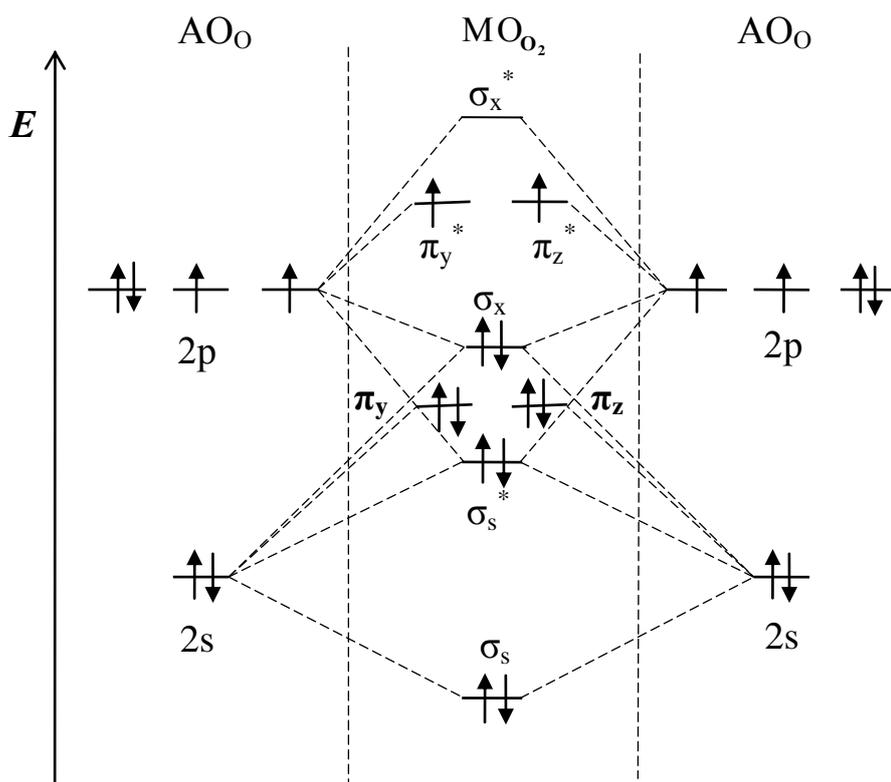


Рис.3.9. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул кислорода O<sub>2</sub>.

Порядок связи (кратность связи) оценивается полуразностью числа связывающих и разрыхляющих электронов:

$$\text{Порядок связи} = \frac{n_{e_{\text{связ}}} - n_{e_{\text{разр}}}}{2}$$

где:  $n_{e_{\text{связ}}}$  – число связывающих электронов;

$n_{e_{\text{разр}}}$  – число разрыхляющих электронов.

Характер распределения электронов по молекулярным орбиталям позволяет объяснить магнитные свойства молекул. По магнитным свойствам различают парамагнитные (обладают собственным магнитным полем) и диамагнитные вещества (не обладают собственным магнитным полем). Парамагнитными считаются те молекулы или ионы, у которых имеются непарные электроны на молекулярных орбиталях (МО), у диамагнитных – все электроны парные.

**Как определить, связи какого типа образуют атомы элементов в определенном веществе? Рассмотрим примеры.**

1. **Хлорид цезия CsCl.** Атом цезия (IA группа) большой, с низким значением электроотрицательности (типичный металл), легко отдает электрон, а атом хлора (VIIA группа) небольшой с большим значением ЭО легко его принимает (типичный неметалл), следовательно, связь в хлориде цезия ионная (типичный металл с типичным неметаллом).
2. **Гидрид азота (аммиак) NH<sub>3</sub>.** Атомы азота (VA группа) и водорода (IA группа) – оба неметаллы. По склонности принимать электроны они отличаются, электроотрицательность азота выше, связь в молекуле NH<sub>3</sub> ковалентная полярная.
3. **Азот N<sub>2</sub>.** Простое вещество, неметалл. Оба связанных атома в молекуле одинаковы, следовательно, связь в молекуле азота ковалентная неполярная.
4. **Кальций Ca.** Простое вещество, металл. Связь в кристалле кальция металлическая.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

61. Исходя из теории ковалентной связи, изобразите в виде валентных схем строение молекул: HCl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>.
62. Почему энергия двойной связи C = C (613,2 кДж) не равна удвоенному значению энергии одинарной связи C – C (348,6 кДж)?
63. Как изменяется полярность связи и прочность молекул в ряду HF, HCl, HBr, HI?
64. Какие химические связи имеются в ионах [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>?
65. Какую валентность, обусловленную не спаренными электронами (спин-валентность), может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном состояниях?
66. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа AB<sub>n</sub> если связь в них образуется за счет sp-, sp<sup>2</sup>-, sp<sup>3</sup> – гибридизации орбиталей атома A?
67. Как метод молекулярных орбиталей (МО) описывает строение двухатомных гомоядерных молекул элементов, второго периода?
68. Пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H–O и O–Rb в гидроксиде RbOH и определить: а) какая из связей в молекуле характеризуется большей степенью ионности; б) каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

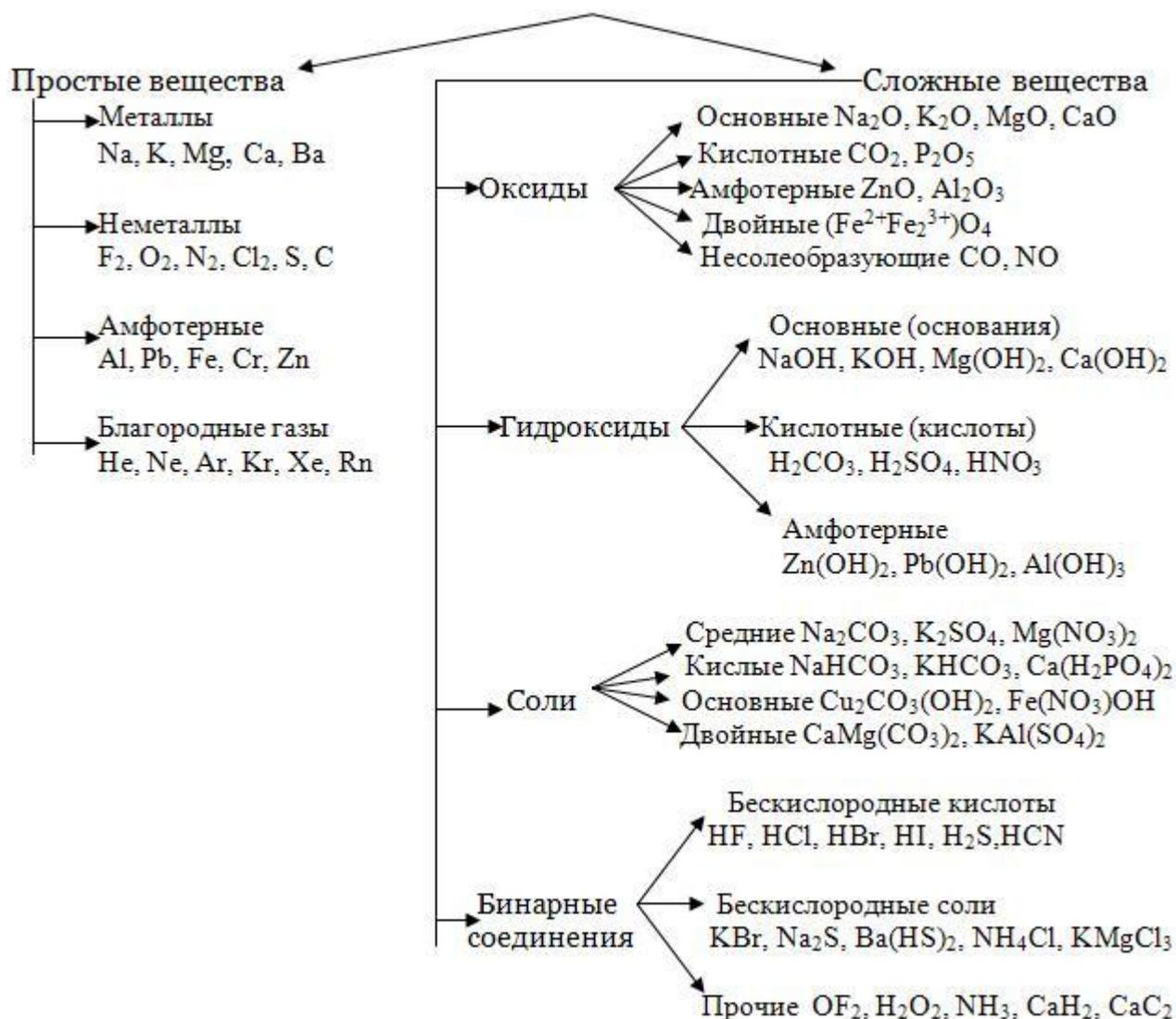
69. Как изменяется прочность связи в ряду  $\text{CO}_2\text{--SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--SnO}_2$ ?  
Указать причины этих изменений.
70. Дипольный момент молекулы HCN равен  $0,97 \cdot 10^{-29}$  Кл·м. Определите длину диполя молекулы HCN.
71. Какой вид гибридизации электронных облаков имеет место в атоме кремния при образовании молекулы  $\text{SiF}_4$ ? Какова пространственная структура этой молекулы?
72. Опишите с помощью метода молекулярных орбиталей молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ .
73. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома в частице  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Назовите и изобразите геометрическую форму этой частицы.
74. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома в частице  $\text{NO}_2$ . Назовите и изобразите геометрическую форму этой частицы.
75. Укажите тип гибридизации орбиталей бора в молекуле  $\text{BBr}_3$ .
76. Какие виды химической связи имеются в молекуле  $\text{NH}_4\text{I}$  ?
77. Сера образует химические связи с калием, водородом, бромом и углеродом. Какие из связей наиболее и наименее полярны? Укажите, в сторону какого атома происходит смещение электронного облака связи.
78. Описать с позиции метода ВС молекулу  $\text{BeH}_2$ : определить тип гибридизации и геометрическую форму молекулы.
79. Описать с позиции метода ВС молекулу  $\text{CH}_4$ : определить тип гибридизации и геометрическую форму молекулы.
80. Определите тип гибридизации и геометрическую форму комплексного иона  $[\text{MoCl}_4]^{2-}$
81. Определите тип гибридизации и геометрическую форму комплексного иона  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$
82. С помощью метода валентных связей (ВС) опишите пространственное строение молекулы  $\text{CO}_2$ .
83. Определите тип гибридизации и геометрическую форму комплексного иона  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
84. С помощью метода валентных связей (ВС) опишите пространственное строение молекулы  $(\text{NH}_4)^+$ .
85. Определите тип гибридизации и геометрическую форму комплексного иона  $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$
86. С помощью метода валентных связей (ВС) опишите пространственное строение молекулы  $\text{PF}_3$ .
87. Определите тип гибридизации и геометрическую форму комплексного иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ .
88. С помощью метода валентных связей (ВС) опишите пространственное строение молекулы  $\text{SiF}_4$ .
89. Определите тип гибридизации и геометрическую форму комплексного иона  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$

90. Определите тип гибридизации и геометрическую форму комплексного иона  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

## РАЗДЕЛ 4. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

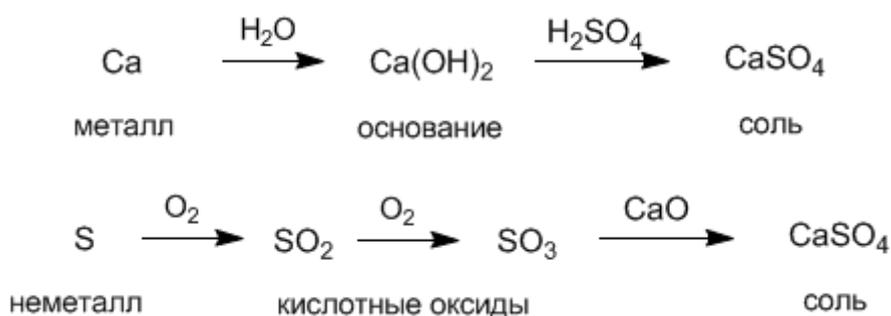
### Классификация сложных неорганических веществ.

Неорганические вещества делятся на четыре основных класса: оксиды, кислоты, основания, соли. Представим известные нам классы соединений в виде единой схемы:

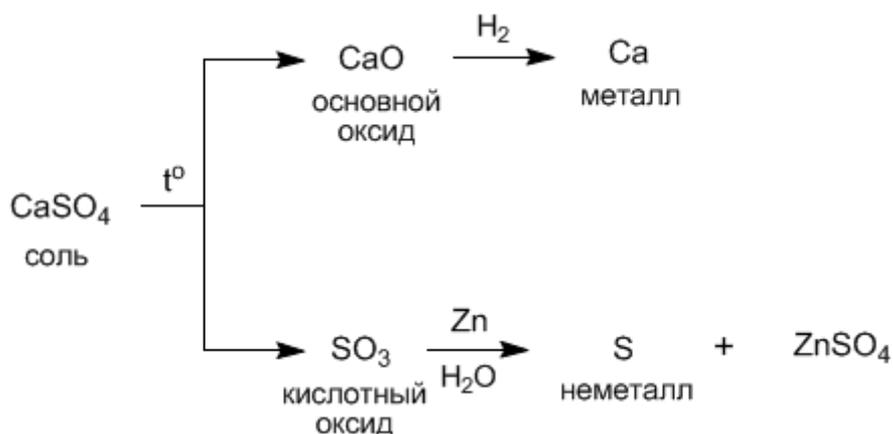


Деление веществ на классы достаточно условно. Например, мы знаем, что кислоты подразделяются на одно-, двух- и трехосновные, но их обычно не выделяют в отдельные классы соединений. Точно также не являются отдельными классами сильные и слабые кислоты. Это же справедливо и

для оснований. Между классами существует важная связь, которую называют *генетической*. Эта связь заключается в том, что из веществ одного класса можно получить вещества других классов. Существует два основных пути генетических связей между веществами: один из них начинается металлами, другой – неметаллами. Например, сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  можно получить либо из металла кальция, либо другим путем – из неметалла серы:



С другой стороны, из соли можно опять прийти к металлу и неметаллу:

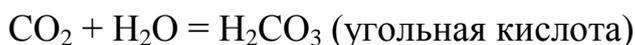


Одновременно существуют и другие пути взаимопревращений соединений разных классов. Таким образом, генетические связи между разными классами соединений очень многообразны.

### Оксиды и их классификация.

Как мы уже знаем, оксиды бывают кислотные и основные. Это деление положено в основу их классификации.

Большинство кислотных оксидов хорошо реагирует с водой, давая кислоту. Например, кислый вкус простой газированной воды объясняется образованием угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  из кислотного оксида  $\text{CO}_2$ :



В простейших случаях формулу образующейся кислоты легко получить из формулы кислотного оксида простым сложением. Например:

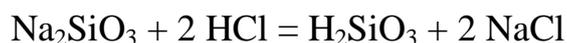
CO <sub>2</sub>	+	<u>H<sub>2</sub>O</u>	=	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
SO <sub>3</sub>	+	<u>H<sub>2</sub>O</u>	=	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Однако не все кислотные оксиды растворяются в воде, поэтому не все могут непосредственно с ней реагировать. Зато все кислотные оксиды реагируют с *основаниями*. При этом получается сразу *соль*. Например:

SiO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O	=	реакция не идет
кислотный оксид (не растворим в воде)		вода		

SiO <sub>2</sub>	+	2NaOH	=	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O
кислотный оксид		щелочь		соль кремниевой кислоты H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		

Полученную соль кремниевой кислоты можно превратить в саму кремниевую кислоту добавлением другой кислоты:



Таким образом, *кислотному оксиду* всегда соответствует определенная *кислота*:

CO<sub>2</sub> (оксид углерода) – H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (угольная кислота);

SO<sub>3</sub> (оксид серы VI) – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (серная кислота);

SiO<sub>2</sub> (оксид кремния) – H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (кремниевая кислота).

Поскольку реакция с основаниями является *общей* для *всех* кислотных оксидов, им можно дать такое определение:

***Оксиды, которые взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды, называются КИСЛОТНЫМИ ОКСИДАМИ.***

Кислотные оксиды, образованы в основном неметаллами. Следует запомнить только два оксида металлов, которые также являются кислотными. Это оксиды хрома и марганца, в которых металлы имеют *наибольшую* из всех возможных степень окисления:



**Основные оксиды** образуются только металлами. Некоторые из них легко реагируют с водой, давая соответствующее основание:



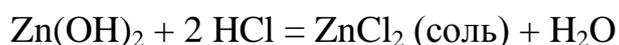
Еще один пример – хорошо известная реакция получения гашеной извести из оксида кальция и воды.



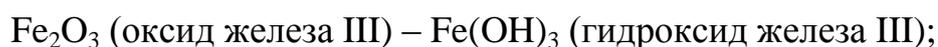
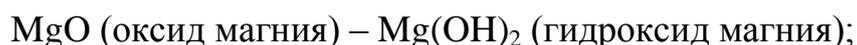
Существует, однако большое количество нерастворимых основных оксидов. Их относят именно к основным оксидам благодаря реакциям с *кислотами*:



Последняя реакция аналогична реакции *нейтрализации* между кислотой (HCl) и гидроксидом цинка Zn(OH)<sub>2</sub>, который мог бы получаться из ZnO, если бы оксид цинка растворялся в воде:



Каждому основному оксиду соответствует определенное основание:



Таким образом, общее свойство основных оксидов заключается в способности реагировать с кислотами с образованием соли и воды.

**Оксиды, которые взаимодействуют с КИСЛОТАМИ с образованием соли и воды, называются ОСНОВНЫМИ ОКСИДАМИ.**

Оксиды хрома и марганца, в которых металл имеет низшую степень окисления, являются обыкновенными основными оксидами (как и оксиды всех остальных металлов). Вот какие гидроксиды им соответствуют:

$\text{CrO}$  (оксид хрома II) –  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  (гидроксид хрома II);

$\text{MnO}$  (оксид марганца II) –  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (гидроксид марганца II).

Соединения хрома (II) крайне неустойчивы и быстро переходят в соединения хрома (III). С применением многих интересных оксидов мы уже познакомились в главе 6 «кислород».

### **Кислоты. Классификация кислот. Химические свойства.**

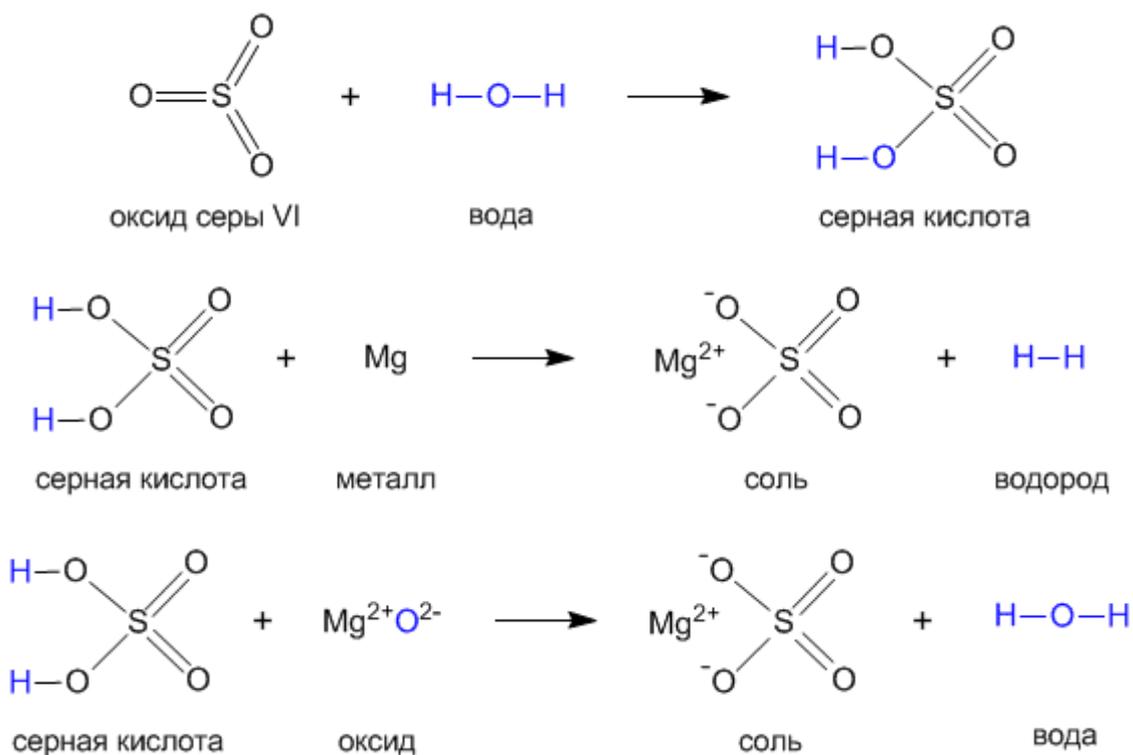
Все кислоты, независимо от их происхождения, объединяет общее свойство – они содержат реакционноспособные атомы водорода. В связи с этим кислотам можно дать следующее определение:

***Кислота – это сложное вещество, в молекуле которого имеется один или несколько атомов водорода и кислотный остаток.***

Свойства кислот определяются тем, что они способны замещать в своих молекулах атомы водорода на атомы металлов. Например:

$\text{H}_2\text{SO}_4$	+	$\text{Mg}$	=	$\text{MgSO}_4$	+	$\text{H}_2$
серная кислота		металл		соль		водород
$\text{H}_2\text{SO}_4$	+	$\text{MgO}$	=	$\text{MgSO}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$
серная кислота		оксид		соль		вода

На примере серной кислоты рассмотрим ее образование из кислотного оксида  $\text{SO}_3$ , а затем реакцию серной кислоты с магнием. Валентности всех элементов, участвующих в реакции, нам известны, поэтому напомним соединения в виде структурных формул:



Эти примеры позволяют легко проследить связь между кислотным оксидом  $\text{SO}_3$ , кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и солью  $\text{MgSO}_4$ . Одно «рождается» из другого, причем атом серы и атомы кислорода переходят из соединения одного класса (кислотный оксид) в соединения других классов (кислота, соль).

Кислоты классифицируют по таким признакам: а) по наличию или отсутствию кислорода в молекуле б) по числу атомов водорода.

По первому признаку кислоты делятся на *кислородсодержащие* и *бескислородные*.

Таблица 4.1. Классификация кислот по составу.

Кислородсодержащие кислоты	Бескислородные кислоты
$\text{H}_2\text{SO}_4$ серная кислота	$\text{HF}$ фтороводородная кислота
$\text{H}_2\text{SO}_3$ сернистая кислота	$\text{HCl}$ хлороводородная кислота (соляная кислота)
$\text{HNO}_3$ азотная кислота	$\text{HBr}$ бромоводородная кислота
$\text{H}_3\text{PO}_4$ фосфорная кислота	$\text{HI}$ иодоводородная кислота
$\text{H}_2\text{CO}_3$ угольная кислота	$\text{H}_2\text{S}$ сероводородная кислота
$\text{H}_2\text{SiO}_3$ кремниевая кислота	

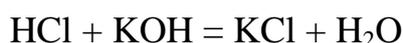
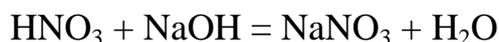
По количеству атомов водорода, способных замещаться на металл, все кислоты делятся на *одноосновные* (с одним атомом водорода), *двухосновные* (с 2 атомами водорода) и *трехосновные* (с 3 атомами водорода), как показано в табл. 4.2:

Таблица 4.2.

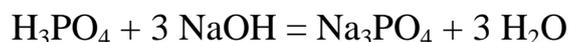
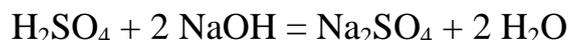
**Классификация кислот по числу атомов водорода.**

К И С Л О Т Ы		
Одноосновные	Двухосновные	Трехосновные
HNO <sub>3</sub> азотная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> серная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> фосфорная
HF фтороводородная	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> сернистая	
HCl хлороводородная	H <sub>2</sub> S сероводородная	
HBr бромоводородная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> угольная	
HI иодоводородная	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> кремниевая	

Термин «одноосновная кислота» возник потому, что для нейтрализации одной молекулы такой кислоты требуется одно основание, т.е. одна молекула какого-либо простейшего основания типа NaOH или KOH:



Двухосновная кислота требует для своей нейтрализации уже два основания, а трехосновная – три основания:



Рассмотрим важнейшие химические свойства кислот.

**1. Действие растворов кислот на индикаторы.** Практически все кислоты (кроме кремниевой) хорошо растворимы в воде. Растворы кислот в воде изменяют окраску специальных веществ – *индикаторов*. По окраске индикаторов определяют присутствие кислоты. Индикатор *лакмус* окрашивается растворами *кислот* в *красный* цвет, индикатор *метиловый оранжевый* – тоже в красный цвет.

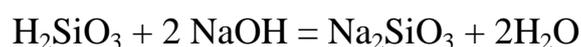
Индикаторы представляют собой вещества сложного строения. В растворах оснований и в нейтральных растворах они имеют иную окраску, чем в растворах кислот.

**2. Взаимодействие кислот с основаниями.** Эта реакция, называется реакцией нейтрализации. Кислота реагируют с основанием с образованием соли, в которой всегда в неизменном виде обнаруживается кислотный

остаток. Вторым продуктом реакции нейтрализации обязательно является вода. Например:

кислота		основание	=	соль	+	вода
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	Ca(OH) <sub>2</sub>	=	CaSO <sub>4</sub>	+	2 H <sub>2</sub> O
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+	Fe(OH) <sub>3</sub>	=	FePO <sub>4</sub>	+	3 H <sub>2</sub> O
2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+	3 Ca(OH) <sub>2</sub>	=	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+	6 H <sub>2</sub> O

Для реакций нейтрализации достаточно, чтобы хотя бы одно из реагирующих веществ было растворимо в воде. Поскольку практически все кислоты растворимы в воде, они вступают в реакции нейтрализации не только с растворимыми, но и с нерастворимыми основаниями. Исключением является кремниевая кислота, которая плохо растворима в воде и поэтому может реагировать только с растворимыми основаниями – такими как NaOH и KOH:



**3. Взаимодействие кислот с основными оксидами.** Поскольку основные оксиды – ближайшие родственники оснований – с ними кислоты также вступают в реакции нейтрализации:

кислота		оксид	=	соль	+	вода
2 HCl	+	CaO	=	CaCl <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O
2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	2 FePO <sub>4</sub>	+	3 H <sub>2</sub> O

Как и в случае реакций с основаниями, с основными оксидами кислоты образуют соль и воду. Соль содержит кислотный остаток той кислоты, которая использовалась в реакции нейтрализации.

Например, фосфорную кислоту используют для очистки железа от ржавчины (оксидов железа). Фосфорная кислота, убирая с поверхности металла его оксид, с самим железом реагирует очень медленно. Оксид железа превращается в растворимую соль FePO<sub>4</sub>, которую смывают водой вместе с остатками кислоты.

**4. Взаимодействие кислот с металлами.** Для взаимодействия кислот с металлом должны выполняться некоторые условия (в отличие от реакций кислот с основаниями и основными оксидами, которые идут практически всегда).

Во-первых, металл должен быть достаточно активным (реакционноспособным) по отношению к кислотам. Например, золото, серебро, ртуть и некоторые другие металлы с кислотами не реагируют. Такие металлы как натрий, кальций, цинк – реагируют очень активно с выделением газообразного водорода и большого количества тепла.

Кислота	+	металл	=	соль	+	H <sub>2</sub>
HCl	+	Hg	=	не образуется		
2 HCl	+	2 Na	=	2 NaCl	+	H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	Zn	=	ZnSO <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub>

По реакционной способности в отношении кислот все металлы располагаются в *ряд активности металлов* (табл. 4-3). Слева находятся наиболее активные металлы, справа – неактивные. Чем левее находится металл в ряду активности, тем интенсивнее он взаимодействует с кислотами.

Таблица 4.3. Ряд активности металлов.

Металлы, которые вытесняют водород из кислот	Металлы, которые не вытесняют водород из кислот
K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb (H)	Cu Hg Ag Pt Au
самые активные металлы	самые неактивные металлы

Во-вторых, кислота должна быть достаточно *сильной*, чтобы реагировать даже с металлом из левой части табл. 4-3. Под силой кислоты понимают ее способность отдавать ионы водорода H<sup>+</sup>.

Например, кислоты растений (яблочная, лимонная, щавелевая и т.д.) являются *слабыми* кислотами и очень медленно реагируют с такими металлами как цинк, хром, железо, никель, олово, свинец (хотя с основаниями и оксидами металлов они способны реагировать).

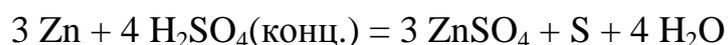
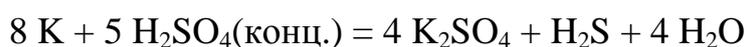
С другой стороны, такие *сильные* кислоты как серная или соляная (хлороводородная) способны реагировать со всеми металлами из левой части табл. 4.3.

В связи с этим существует еще одна классификация кислот – по силе. В таблице 4.4 в каждой из колонок сила кислот уменьшается сверху вниз.

Таблица 4.4. Классификация кислот на сильные и слабые кислоты.

Сильные кислоты	Слабые кислоты
HI иодоводородная	HF фтороводородная
HBr бромоводородная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> фосфорная
HCl хлороводородная	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> сернистая
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> серная	H <sub>2</sub> S сероводородная
HNO <sub>3</sub> азотная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> угольная
HmnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> кремниевая
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	

Следует помнить, что в реакциях кислот с металлами есть одно важное исключение. При взаимодействии металлов с *азотной кислотой* водород не выделяется. Это связано с тем, что азотная кислота содержит в своей молекуле сильный окислитель – азот в степени окисления +5. Поэтому с металлами в первую очередь реагирует более активный окислитель N<sup>+5</sup>, а не H<sup>+</sup>, как в других кислотах. Выделяющийся все же в каком-то количестве водород немедленно окисляется и не выделяется в виде газа. Это же наблюдается и для реакций *концентрированной серной кислоты*, в молекуле которой сера S<sup>+6</sup> также выступает в роли главного окислителя. Состав продуктов в этих окислительно-восстановительных реакциях зависит от многих факторов: активности металла, концентрации кислоты, температуры. Например:



Есть металлы, которые реагируют с *разбавленными* кислотами, но не реагирует с концентрированными (т.е. *безводными*) кислотами – серной кислотой и азотной кислотой.

Эти металлы – Al, Fe, Cr, Ni и некоторые другие – при контакте с безводными кислотами сразу же покрываются продуктами окисления (пассивируются). Продукты окисления, образующие прочные пленки, могут растворяться в водных растворах кислот, но нерастворимы в кислотах концентрированных.

Это обстоятельство используют в промышленности. Например, концентрированную серную кислоту хранят и перевозят в железных бочках.

### **Основания. Свойства и классификация оснований. Щелочи.**

Если вещество содержит гидроксигруппы (ОН), которые могут отщепляться (подобно отдельному «атому») в реакциях с другими веществами, то такое вещество является основанием. Существует много оснований, которые состоят из атома какого-либо металла и присоединенных к нему гидроксигрупп. Например:

NaOH – гидроксид натрия,

KOH – гидроксид калия,

Ca(OH)<sub>2</sub> – гидроксид кальция,

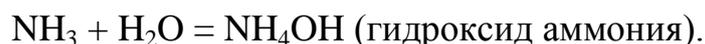
Fe(OH)<sub>3</sub> – гидроксид железа (III),

Ba(OH)<sub>2</sub> – гидроксид бария.

Гидроксигруппы одновалентны, поэтому формулу основания легко составить по валентности металла. К химическому символу металла надо приписать столько гидроксигрупп, какова валентность металла. Большинство оснований – ионные соединения.

***Основаниями называются вещества, в которых атомы металла связаны с гидроксигруппами.***

Существует также основание, в котором гидроксигруппа присоединена не к металлу, а к иону NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (катиону аммония). Это основание называется гидроксидом аммония и имеет формулу NH<sub>4</sub>OH. Гидроксид аммония образуется в реакции присоединения воды к аммиаку, когда аммиак растворяют в воде:



Основания бывают растворимыми и нерастворимыми. Растворимые основания называются *щелочами*. Растворы щелочей скользкие на ощупь («мыльные») и довольно едкие. Они разъедают кожу, ткани, бумагу, очень опасны (как и кислоты) при попадании в глаза. Поэтому при работе со щелочами и кислотами необходимо пользоваться защитными очками.

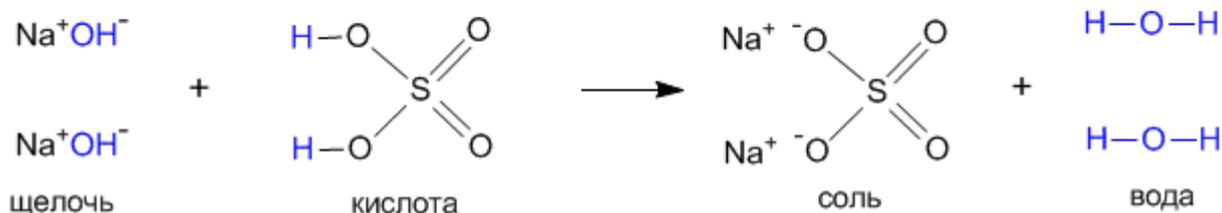
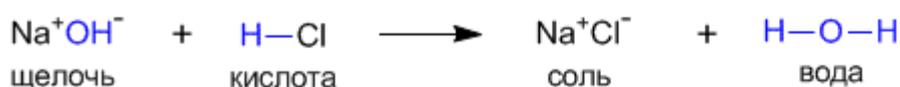
Если раствор щелочи все-таки попал в лицо, необходимо промыть глаза большим количеством воды, а затем разбавленным раствором слабой кислоты (например, уксусной). Этот способ медицинской помощи основан на уже известной нам реакции *нейтрализации*.



Лишь небольшую часть всех оснований называют щелочами. Это, например, KOH – гидроксид калия (едкое кали), NaOH – гидроксид натрия (едкий натр), LiOH – гидроксид лития, Ca(OH)<sub>2</sub> – гидроксид кальция (его раствор называется известковой водой), Ba(OH)<sub>2</sub> – гидроксид бария. Большинство других оснований в воде нерастворимы и щелочами их не называют.

***Щелочами называются растворимые в воде сильные основания.***

Рассмотрим еще раз типичные реакции нейтрализации между щелочью и кислотой при помощи структурных формул:



Такая схема наглядно показывает различие между кислотами и основаниями: кислоты склонны отщеплять атомы водорода, а основания – гидроксигруппы. В реакцию нейтрализации с кислотами вступают любые основания, а не обязательно только щелочи.

Разные основания имеют разную способность отщеплять гидроксигруппы, поэтому их, подобно кислотам, подразделяют на *сильные* и *слабые* основания (таблица 4.5). Сильные основания в водных растворах склонны легко отдавать свои гидроксигруппы, а слабые – нет.

Таблица 4.5. Классификация оснований по силе.

Сильные основания	Слабые основания
NaOH гидроксид натрия (едкий натр)	Mg(OH) <sub>2</sub> гидроксид магния
KOH гидроксид калия (едкое кали)	Fe(OH) <sub>2</sub> гидроксид железа (II)
LiOH гидроксид лития	Zn(OH) <sub>2</sub> гидроксид цинка
Ba(OH) <sub>2</sub> гидроксид бария	NH <sub>4</sub> OH гидроксид аммония
Ca(OH) <sub>2</sub> гидроксид кальция (гашеная известь)	Fe(OH) <sub>3</sub> гидроксид железа (III)
	и т.д. (большинство гидроксидов металлов)

Не следует путать силу основания и его растворимость. Например, гидроксид кальция сильное основание, хотя его растворимость в воде не велика. В данном случае сильным основанием (щелочью) мы называем ту часть гидроксида кальция, которая растворена в воде.

Сила основания важна в реакциях со слабыми кислотами. Слабое основание и слабая кислота реагируют лишь в незначительной степени. Напротив, сильное основание легче реагирует с любой кислотой независимо от её силы.

2 NH <sub>4</sub> OH	+	H <sub>2</sub> S	=	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	+	2 H <sub>2</sub> O
слабое основание		слабая кислота		реакция протекает лишь в незначительной степени (мало продуктов реакции)		
2 NaOH	+	H <sub>2</sub> S	=	Na <sub>2</sub> S	+	2 H <sub>2</sub> O
сильное основание		слабая кислота		продуктов реакции больше		

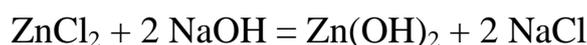
Еще одно важное химическое свойство оснований – способность разлагаться при нагревании на воду и основной оксид.



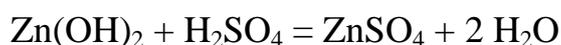
Растворы щелочей окрашивают индикаторы: лакмус – в синий цвет, фенолфталеин – в малиновый цвет. Индикатор метиловый оранжевый (или метилоранж) в растворах щелочей имеет желтый цвет.

### Амфотерные основания.

Гидроксид цинка  $Zn(OH)_2$  является малорастворимым основанием. Его можно получить, действуя щелочью на какую-нибудь растворимую соль цинка – при этом  $Zn(OH)_2$  выпадает в осадок:



Подобно всем другим основаниям, осадок гидроксида цинка легко растворяется при добавлении какой-нибудь кислоты:



Если же вместо кислоты к осадку гидроксида цинка добавить избыток щелочи, то он также *растворяется*, чего не происходит с другими гидроксидами. Почему  $Zn(OH)_2$  растворяется в щелочи?

Это явление объясняется тем, что в присутствии избытка сильного основания гидроксид цинка способен отдавать атомы водорода, подобно кислоте:

$Zn(OH)_2$	+	2 NaOH	=	$Na_2ZnO_2$	+	2 $H_2O$
гидроксид цинка		щелочь		соль		вода
$H_2ZnO_2$	+	2 NaOH	=	$Na_2ZnO_2$	+	2 $H_2O$
цинковая кислота		щелочь		соль		вода

Происходит реакция нейтрализации наподобие той, которая могла бы произойти между NaOH и кислотой. Эта кислота (цинковая кислота  $H_2ZnO_2$ ) и гидроксид цинка  $Zn(OH)_2$  являются одним и тем же соединением! Сокращенная (но не структурная) формула этого соединения может быть записана двумя способами:

$Zn(OH)_2$  или  $H_2ZnO_2$  – это две сокращенные формулы;

$H-O-Zn-O-H$  единственная структурная формула.

Поскольку прочность связей  $H-O$  и  $O-Zn$  сравнимы между собой, гидроксид цинка способен быть как основанием в присутствии кислоты, так и кислотой – в присутствии основания:

	$\text{H}_2\text{SO}_4$		$2 \text{NaOH}$	
$2 \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4$	=	$\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{ZnO}_2$	=	$\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
реагирует как основание				реагирует как кислота

Данное свойство гидроксидов называется *амфотерностью*.

**Амфотерными называются такие гидроксиды, которые способны отдавать в реакциях с другими соединениями как атомы (ионы) водорода, так и гидроксигруппы (анионы гидроксила).**

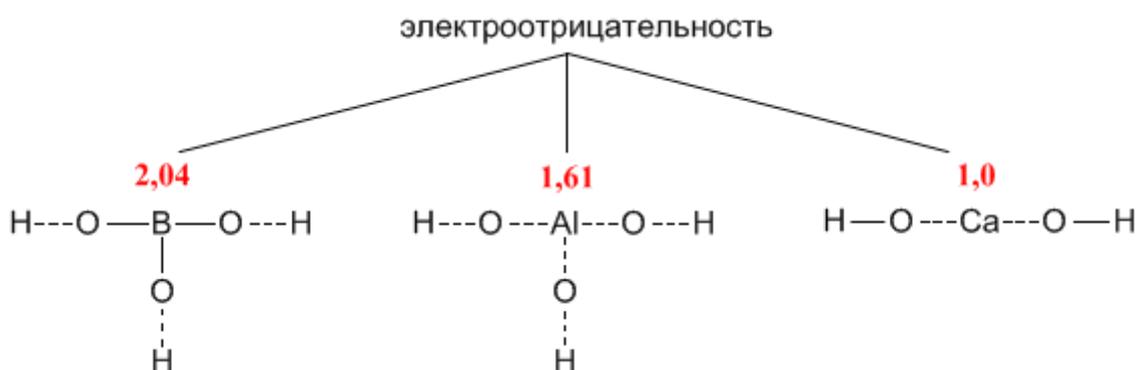
Помимо гидроксида цинка, амфотерными свойствами обладают гидроксиды некоторых других металлов:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

Объяснение проявления амфотерности у одних металлов и отсутствие ее у других следует искать в теории химической связи.

Можно заметить, что амфотерные свойства проявляют те металлы, которые в Периодической таблице находятся наиболее близко к неметаллам. Как известно, неметаллы обладают большей электроотрицательностью (по сравнению с металлами), поэтому их связь с кислородом носит ковалентный характер и отличается значительной прочностью.

Связи между металлами и кислородом, как правило, ионные (из-за низкой электроотрицательности металлов). Такие связи часто менее прочны, чем ковалентные.

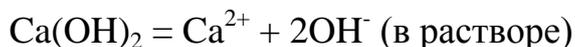
Рассмотрим структурные формулы трех разных соединений: гидроксида бора  $\text{B}(\text{OH})_3$ , гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



Соединение  $\text{B}(\text{OH})_3$  имеет внутри молекулы наиболее «ковалентную» связь бора с кислородом, поскольку бор ближе по электроотрицательности к кислороду, чем Al и Ca. Из-за высокой электроотрицательности бору энергетически выгоднее входить в состав отрицательно заряженной частицы – то есть кислотного остатка. Поэтому формулу  $\text{B}(\text{OH})_3$  чаще записывают как  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :

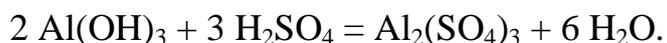


Кальций – наименее электроотрицательный из этих элементов, поэтому в его молекуле связь Ca–O носит ионный характер. Из-за низкой электроотрицательности для кальция выгодно существование в виде катиона  $\text{Ca}^{2+}$ :

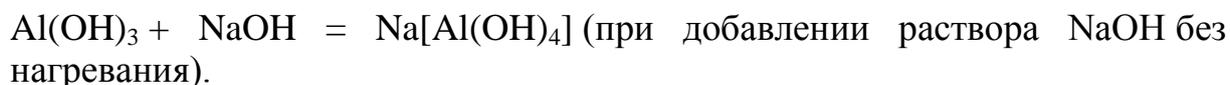
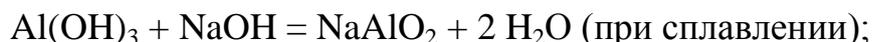


В связи с этим в структурных формулах пунктирными линиями отмечены связи, разрыв которых энергетически более выгоден.

Структурные формулы показывают, что соединение  $\text{B(OH)}_3$  будет легче отдавать ионы водорода, чем ионы гидроксида, т.е. является кислотой (и по традиции должно быть записано сокращенной формулой  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Напротив,  $\text{Ca(OH)}_2$  – типичное основание. Гидроксид алюминия, в котором центральный атом имеет промежуточную электроотрицательность, может проявлять как свойства кислоты, так и основания – в зависимости от партнера по реакции нейтрализации. Это наблюдается в действительности. В первой из приведенных ниже реакций  $\text{Al(OH)}_3$  реагирует как обычное основание, а в следующих – как кислота:



$\text{Al(OH)}_3 = \text{H}_3\text{AlO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{AlO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , причем если реакцию проводить при нагревании, то соль  $\text{NaH}_2\text{AlO}_3$  теряет одну молекулу воды и образуется алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$ . В растворе алюминат натрия, наоборот, легко присоединяет воду и существует в виде соли  $\text{Na[Al(OH)}_4]$ . Итак:



У цинка электроотрицательность практически такая же, как у алюминия (1,65), поэтому гидроксид цинка  $\text{Zn(OH)}_2$  проявляет похожие свойства. Таким образом, амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с растворами кислот, так и с растворами щелочей.

### **Соли. Названия и классификация солей.**

В предыдущих разделах постоянно встречались реакции, в которых образуются соли.

***Солями называются вещества, в которых атомы металла связаны с кислотными остатками.***

Исключением являются соли аммония, в которых с кислотными остатками связаны не атомы металла, а частицы  $\text{NH}_4^+$ . Примеры типичных солей приведены ниже.

$\text{NaCl}$  – хлорид натрия,

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  – сульфат натрия,

$\text{CaSO}_4$  – сульфат кальция,

$\text{CaCl}_2$  – хлорид кальция,

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – сульфат аммония.

Формула соли строится с учетом валентностей металла и кислотного остатка. Практически все соли – ионные соединения, поэтому можно говорить, что в солях связаны между собой ионы металла и ионы кислотных остатков:

$\text{Na}^+\text{Cl}^-$  – хлорид натрия

$\text{Ca}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  – сульфат кальция и т.д.

Названия солей составляются из названия кислотного остатка и названия металла. Главным в названии является кислотный остаток. Названия солей в зависимости от кислотного остатка показаны в таблице 4.6. В верхней части таблицы приведены кислородсодержащие кислотные остатки, в нижней – бескислородные.

Из таблицы 4-6 видно, что названия кислородсодержащих солей имеют окончания «*ат*», а названия бескислородных солей – окончания «*ид*».

В некоторых случаях для кислородсодержащих солей может использоваться окончание «*ит*». Например,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – *сульфит* натрия. Это делается для того, чтобы различать соли серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и сернистой кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) и в других таких же случаях.

Все соли разделяются на *средние*, *кислые* и *основные*. *Средние* соли содержат только атомы металла и кислотного остатка. Например, все соли из таблицы 4-6 являются *средними* солями.

Таблица 4.6.

**Построение названий солей.**

Соль какой кислоты	Кислотный остаток	Валентность остатка	Название солей	Примеры
Азотная $\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	I	нитраты	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ нитрат кальция
Кремниевая $\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{SiO}_3^{2-}$	II	силикаты	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ силикат натрия
Серная $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-}$	II	сульфаты	$\text{PbSO}_4$ сульфат свинца
Угльная $\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{CO}_3^{2-}$	II	карбонаты	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ карбонат натрия
Фосфорная $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{PO}_4^{3-}$	III	фосфаты	$\text{AlPO}_4$ фосфат алюминия
Бромоводородная $\text{HBr}$	$\text{Br}^-$	I	бромиды	$\text{NaBr}$ бромид натрия
Иодоводородная $\text{HI}$	$\text{I}^-$	I	иодиды	$\text{KI}$ иодид калия
Сероводородная $\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}^{2-}$	II	сульфиды	$\text{FeS}$ сульфид железа (II)
Соляная $\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	I	хлориды	$\text{NH}_4\text{Cl}$ хлорид аммония
Фтороводородная $\text{HF}$	$\text{F}^-$	I	фториды	$\text{CaF}_2$ фторид кальция

Любую соль можно получить соответствующей реакцией нейтрализации. Например, сульфит натрия образуется в реакции между сернистой

кислотой и основанием (едким натром). При этом на 1 моль кислоты требуется взять 2 моля основания:



Если взять только 1 моль основания – то есть меньше, чем требуется для *полной* нейтрализации, то образуется *кислая* соль – гидросульфит натрия:



*Кислые* соли образуются многоосновными кислотами. Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

***Кислые соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат ионы водорода.***

Названия кислых солей содержат приставку «гидро» (от слова hydrogenium – водород). Например:

$\text{NaHCO}_3$  – гидрокарбонат натрия,

$\text{K}_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат калия,

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  – дигидрофосфат калия.

*Основные* соли образуются при неполной нейтрализации основания. Названия основных солей образуют с помощью приставки «гидроксо». Ниже приведен пример, показывающий отличие основных солей от обычных (средних):



				гидроксохлорид магния (основная соль)		
--	--	--	--	--	--	--

**Основные соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат гидроксильные группы.**

Основные соли образуются только из многокислотных оснований. Однокислотные основания таких солей образовать не могут.

В таблице 4.7 приведены *международные названия* солей. Однако полезно знать также русские названия и некоторые исторически сложившиеся, традиционные названия солей, имеющих важное значение (таблица 4.7).

Таблица 4.7.

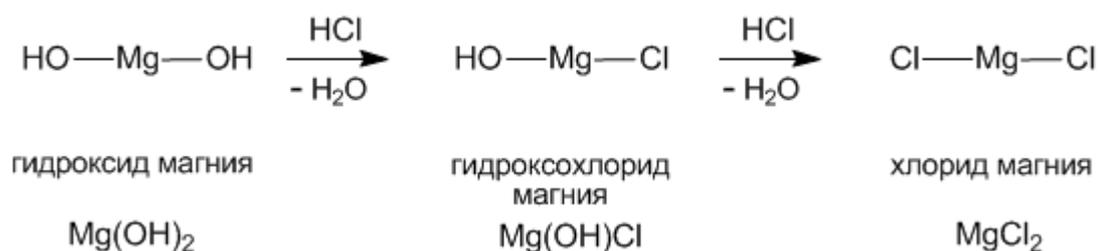
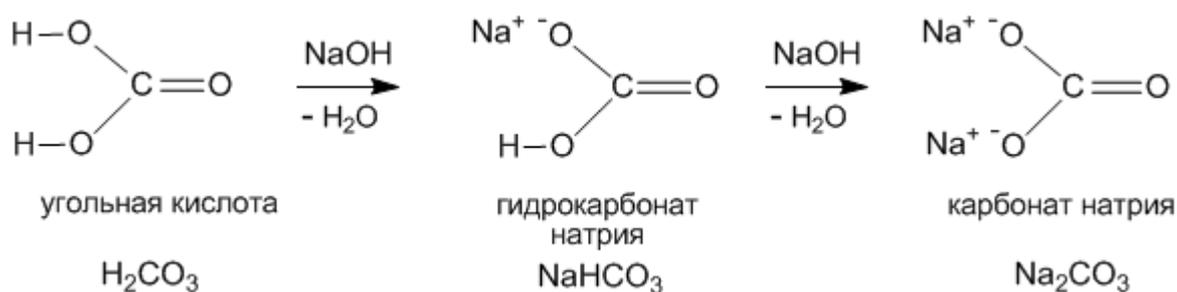
**Международные, русские и традиционные названия некоторых важных солей.**

Соль	Международное название	Русское название	Традиционное название	Применение
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Карбонат натрия	Натрий углекислый	Сода	В быту – как моющее и чистящее средство
$\text{NaHCO}_3$	Гидрокарбонат натрия	Натрий углекислый кислый	Питьевая сода	Пищевой продукт: выпечка кондитерских изделий
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Карбонат калия	Калий углекислый	Поташ	Применяется в технике
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Сульфат натрия	Натрий сернокислый	Глауберова соль	Лекарственное средство
$\text{MgSO}_4$	Сульфат магния	Магний сернокислый	Английская соль	Лекарственное средство
$\text{KClO}_3$	Хлорат калия	Калий хлорноватокислый	Бертолетова соль	Применяется в зажигательных смесях для головок спичек

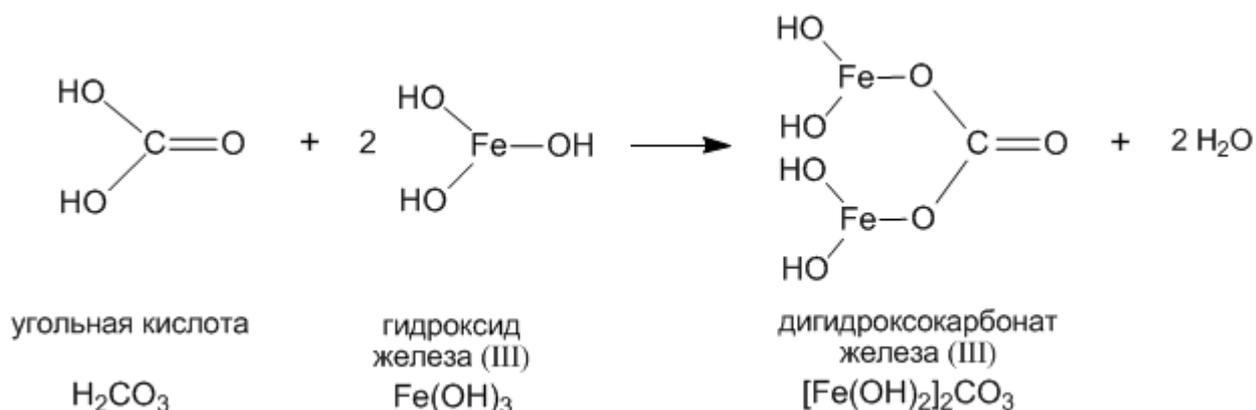
Например, ни в коем случае нельзя путать *соду*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и *питьевую соду*  $\text{NaHCO}_3$ . Если нечаянно использовать в пищу *соду* вместо *питьевой соды*, можно получить тяжелый химический ожог.

В химии и в технике до сих пор сохраняется много старинных названий. Например, *каустическая сода* – вовсе не соль, а техническое название гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ . Если обыкновенной содой можно почистить раковину или посуду, то каустическую соду ни при каких обстоятельствах брать в руки или использовать в быту нельзя!

Строение солей аналогично строению соответствующих кислот и оснований. Ниже приведены структурные формулы типичных средних, кислых и основных солей.



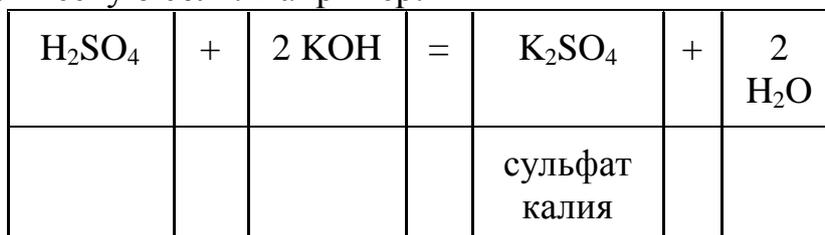
Приведем строение и название основной соли, формула которой выглядит:  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{CO}_3$  – дигидрокарбонат железа (III). При рассмотрении структурной формулы такой соли становится ясно, что эта соль – продукт частичной нейтрализации гидроксида железа (III) угольной кислотой:



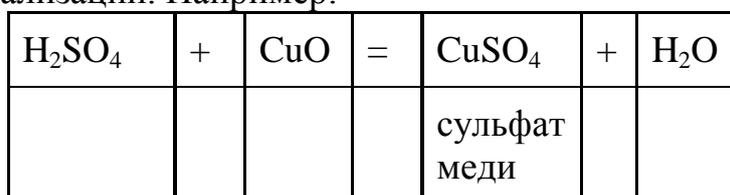
## Соли. Получение и химические свойства.

Рассмотрим важнейшие способы получения солей.

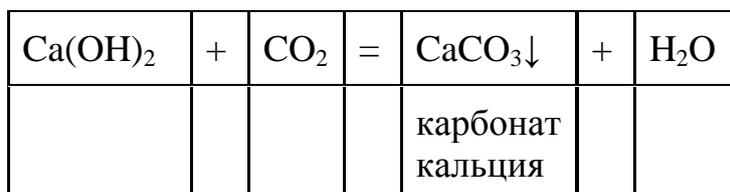
**1. Реакция нейтрализации.** Растворы кислоты и основания смешивают в нужном мольном соотношении. После выпаривания воды получают кристаллическую соль. Например:



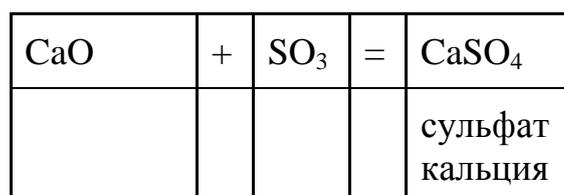
**2. Реакция кислот с основными оксидами.** Фактически, это вариант реакции нейтрализации. Например:



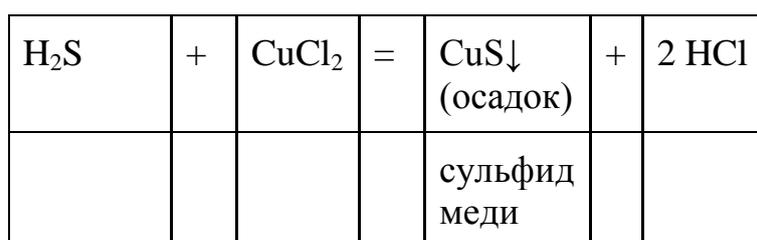
**3. Реакция оснований с кислотными оксидами.** Это также вариант реакции нейтрализации:



**4. Реакция основных и кислотных оксидов между собой:**



**5. Реакция кислот с солями.** Этот способ подходит, например, в том случае, если образуется нерастворимая соль, выпадающая в осадок:



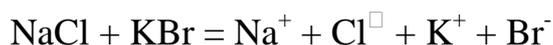
**6. Реакция оснований с солями.** Для таких реакций подходят только щелочи (растворимые основания). В этих реакциях образуется другое основание и другая соль. Важно, чтобы новое основание не было щелочью и не могло реагировать с образовавшейся солью. Например:

3 NaOH	+	FeCl <sub>3</sub>	=	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓	+	3 NaCl
				(осадок)		хлорид натрия

**7. Реакция двух различных солей.** Реакцию удастся провести только в том случае, если хотя бы одна из образующихся солей нерастворима и выпадает в осадок:

AgNO <sub>3</sub>	+	KCl	=	AgCl↓ (осадок)	+	KNO <sub>3</sub>
				хлорид серебра		нитрат калия

Выпавшую в осадок соль отфильтровывают, а оставшийся раствор упаривают и получают другую соль. Если же обе образующиеся соли хорошо растворимы в воде, то реакции не происходит: в растворе существуют лишь ионы, не взаимодействующие между собой:

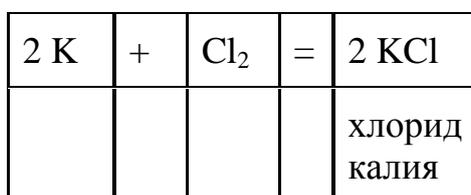


Если такой раствор упарить, то мы получим *смесь* солей NaCl, KBr, NaBr и KCl, но чистые соли в таких реакциях получить не удастся.

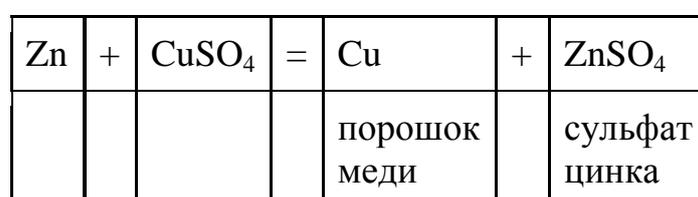
**8. Реакция металлов с кислотами.** Соли образуются и в окислительно-восстановительных реакциях. Например, металлы, расположенные левее водорода в ряду активности металлов (таблица 4-3), вытесняют из кислот водород и сами соединяются с ними, образуя соли:

Fe	+	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб.)	=	FeSO <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub>
				сульфат железа II		

**9. Реакция металлов с неметаллами.** Эта реакция внешне напоминает горение. Металл «сгорает» в токе неметалла, образуя мельчайшие кристаллы соли, которые выглядят, как белый «дым»:



**10. Реакция металлов с солями.** Более активные металлы, расположенные в ряду активности *левее*, способны вытеснять менее активные (расположенные *правее*) металлы из их солей:



Рассмотрим *химические свойства* солей.

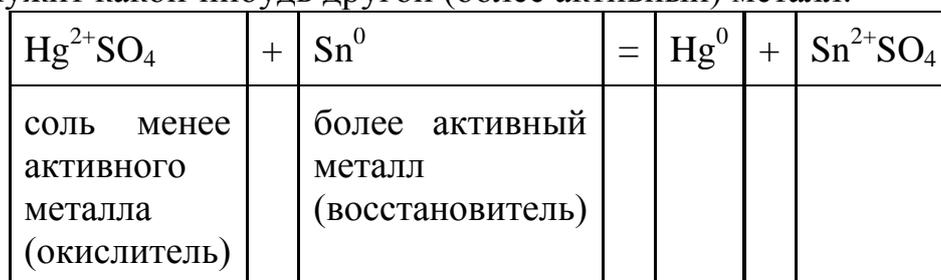
Наиболее распространенные реакции солей – реакции обмена и окислительно-восстановительные реакции. Сначала рассмотрим примеры окислительно-восстановительных реакций.

**1. Окислительно-восстановительные реакции солей.**

Поскольку соли состоят из ионов металла и кислотного остатка, их окислительно-восстановительные реакции условно можно разбить на две группы: реакции за счет иона металла и реакции за счет кислотного остатка, если в этом кислотном остатке какой-либо атом способен менять степень окисления.

**А) Реакции за счет иона металла.**

Поскольку в солях содержится ион металла в положительной степени окисления, они могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, где ион металла играет роль окислителя. Восстановителем чаще всего служит какой-нибудь другой (более активный) металл:



Принято говорить, что более активные металлы способны *вытеснять* другие металлы из их солей. Металлы, находящиеся в ряду активности *левее* (см. параграф 8.3), являются более активными.

**Б) Реакции за счет кислотного остатка.**

В кислотных остатках часто имеются атомы, способные изменять степень окисления. Отсюда –многочисленные окислительно-восстановительные реакции солей с такими кислотными остатками. Например:

$\text{Na}_2\text{S}^{-2}$	+	$\text{Br}_2^0$	=	$\text{S}^0$	+	$2 \text{NaBr}^{-1}$				
соль сероводородной кислоты				сера						
$2 \text{KI}^{-1}$	+	$\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$	+	$\text{H}_2\text{SO}_4$	=	$\text{I}_2^0$	+	$\text{K}_2\text{SO}_4$	+	$2 \text{H}_2\text{O}^{-2}$
соль иодоводородной кислоты						иод				
$2 \text{KMn}^{+7}\text{O}_4$	+	$16 \text{HCl}^{-1}$	=	$5 \text{Cl}_2^0$	+	$2 \text{KCl}$	+	$2 \text{Mn}^{+2}\text{Cl}_2$	+	$8 \text{H}_2\text{O}$
соль марганцевой кислоты								хлорид марганца		
$2 \text{Pb}(\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2})_2$		=	$2 \text{PbO}$	+	$4 \text{N}^{+4}\text{O}_2$	+	$\text{O}_2^0$			
соль азотной кислоты		при нагревании								

**2. Обменные реакции солей.**

Такие реакции могут происходить, когда соли реагируют: а) с кислотами, б) с щелочами, в) с другими солями. При проведении обменных реакций берут растворы солей. Общим требованием для таких реакций является образование малорастворимого продукта, который удаляется из раствора в виде осадка. Например:





Если хотя бы один продукт таких обменных реакций не уходит из сферы реакции в виде осадка (иногда – в виде газа), то при смешивании растворов образуется только смесь ионов, на которые при растворении распадаются исходная соль и реагент. Таким образом, обменная реакция произойти не может.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

91.

91.1

Какие из указанных оксидов растворяются в соляной (хлороводородной) кислоте а) оксид железа (+2); б) диоксид кремния; в) оксид углерода (+2). Написать уравнение реакции. Соль назвать.

91.2

Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

91.3

При каких соотношениях гидроксида кальция и хромовой кислоты образуется основная соль?

92.

92.1

Какой из перечисленных оксидов является несолеобразующим: а)  $\text{CO}_2$ ; б)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{NO}$ . Написать уравнение реакции.

92.2

Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$

92.3

Какая соль получится при взаимодействии одного моль фосфорной кислоты с одним моль гидроксида стронция? Написать уравнение реакции. Соль назвать.

93.

- 93.1  
Какой из указанных гидроксидов проявляет амфотерные свойства:  
а) гидроксид цинка (+2); б) гидроксид меди (+2); в) гидроксид кадмия (+2). Написать уравнение реакции.
- 93.2  
Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$
- 93.3  
Какая соль получится при сплавлении одного моль диоксида кремния с одним моль гидроксида натрия: а) средняя; б) основная; в) кислая. Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 94.
- 94.1  
С какими из перечисленных веществ будет реагировать соляная (хлороводородная) кислота а)  $\text{ZnO}$ ; б)  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; в)  $\text{CO}_2$ . Написать уравнение реакции и назвать соль.
- 94.2  
Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KI}$
- 94.3  
Как из гидроксида бария и хлорноватой кислоты получить основную соль? Написать уравнение реакции и назвать соль.
- 95.
- 95.1  
Какой из указанных гидроксидов проявляет амфотерные свойства:  
а) гидроксид магния; б) гидроксид калия; в) гидроксид алюминия.  
Написать уравнение реакции.
- 95.2  
Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{HNO}_3$
- 95.3  
Как перевести сульфат гидроксохрома в сульфат дигидроксохрома? Написать уравнение реакции.
- 96.
- 96.1  
Какой из указанных оксидов будет реагировать с гидроксидом натрия: а)  $\text{As}_2\text{O}_5$ ; б)  $\text{BaO}$ ; в)  $\text{SiO}$ . Написать уравнение реакции.
- 96.2  
Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{KOH}$
- 96.3  
Как из гидроксида кальция действием сероводородной кислоты

- получить кислую соль. Написать уравнение реакции и назвать соль.
- 97.
- 97.1  
Какой из перечисленных оксидов проявляет основные свойства и какое основание ему соответствует: а)  $\text{MnO}_3$ ; б)  $\text{V}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{FeO}$ . Написать уравнение реакции.
- 97.2  
Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$
- 97.3  
При каких соотношениях оксида стронция и оксида фосфора (+5) образуется фосфат стронция? Написать уравнение реакции.
- 98.
- 98.1  
Какой из перечисленных оксидов является кислотным и какая кислота ему соответствует? Написать уравнение реакции, кислоту назвать. А)  $\text{MnO}$ ; б)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ; в)  $\text{Li}_2\text{O}$
- 98.2  
Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 98.3  
Какая соль получится при сплавлении эквивалентных количеств оксида цинка и гидроксида железа(+2): а) средняя; б) основная; в) кислая. Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 99.
- 99.1 В каком из перечисленных соединений хром проявляет металлические свойства: а)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$ ; в)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Ответ доказать.
- 99.2  
Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{AlCl}_3$
- 99.3  
Какая соль получится при взаимодействии эквимольных количеств гидрокарбоната кальция и гидроксида кальция? Написать уравнение реакции и назвать соль.
- 100.
- 100.1 В каком из перечисленных соединений марганец проявляет металлические свойства: а)  $\text{MnCl}_2$ ; б)  $\text{MnO}_3$ ; в)  $\text{KMnO}_4$ . Ответ доказать.

- 100.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$
- 100.3 Какая соль получится при взаимодействии эквимольных количеств гидросульфита кальция и гидроксида кальция? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 101.
- 101.1 В каком из перечисленных соединений хром проявляет неметаллические свойства: а)  $\text{CrCl}_3$ ; б)  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ; в)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ответ доказать.
- 101.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и  $\text{KOH}$
- 101.3 Какая соль получится при взаимодействии эквимольных количеств гидрокарбоната кальция и гидроксида кальция? Напишите уравнение реакции.
- 102.
- 102.1 В каком из перечисленных соединений цинк проявляет неметаллические свойства: а)  $\text{ZnO}$ ; б)  $\text{ZnSO}_4$ ; в)  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$ . Ответ доказать.
- 102.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{HNO}_3$
- 102.3 Какая соль получится при взаимодействии эквимольных количеств гидросиликата кальция и гидроксида кальция? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 103.
- 103.1 Какой из указанных оксидов растворяется в бромоводородной кислоте: а) оксид азота (+2); б) диоксид серы; в) оксид хрома (+3). Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 103.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{KOH}$
- 103.3 Чем нужно подействовать на оксид цинка, чтобы получить цинкат бария? Написать уравнение реакции.
- 104.
- 104.1 Какой из указанных оксидов растворяется в соляной кислоте: а)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ; б)  $\text{MnO}$ ; в)  $\text{SiO}_2$ . Написать уравнение реакции. Соль назвать.

- 104.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$
- 104.3 Какая соль образуется при взаимодействии раствора гидроксида аммония с избытком серной кислоты? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 105.
- 105.1 Какой из перечисленных оксидов является несолеобразующим? Ответ обосновать. А)  $\text{CO}$ ; б)  $\text{ZnO}$ ; в)  $\text{SO}_3$ .
- 105.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$
- 105.3 Какая соль получится при взаимодействии 1 моль борной кислоты с одним моль гидроксида натрия? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 106.
- 106.1 С каким из перечисленных веществ: оксид бора, диоксид азота или оксид магния будет реагировать хлорная кислота? Написать уравнение реакции, назвать соль.
- 106.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{NaOH}$
- 106.3 Как из гидроксида магния и фосфорной кислоты получить основную соль? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 107.
- 107.1 Какие из указанных оксидов: оксид селена (+4), диоксид кремния или оксид скандия (+3); растворяются в фосфорной кислоте? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 107.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$
- 107.3 Чем нужно подействовать на оксид цинка, чтобы получить цинкат стронция? Написать уравнение реакции.
- 108.
- 108.1 Какой из указанных оксидов растворяется в хлорноватой кислоте: а)  $\text{CaO}$ ; б)  $\text{NO}$ ; в)  $\text{CO}_2$ . Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 108.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaCl}$
- 108.3 Какая соль образуется при взаимодействии раствора гидроксида лития с избытком сероводородной кислоты? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 109.
- 109.1 Какие из указанных оксидов растворяются в уксусной кислоте: а) оксид кадмия; б) оксид алюминия; в) оксид фосфора (+5). Ответ доказать.

- 109.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$
- 109.3 Чем нужно подействовать на оксид алюминия, чтобы получить алюминат натрия? Написать уравнение реакции.
- 110.
- 110.1 С какими из перечисленных веществ будет реагировать фосфорная кислота: а)  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; б)  $\text{SO}_2$ ; в)  $\text{CdO}$ . Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 110.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$
- 110.3 При каком соотношении гидроксида цинка и фосфорной кислоты можно получить основную соль? Написать уравнение реакции. Назвать соль.
- 111.
- 111.1 Какие из указанных оксидов растворяются в уксусной кислоте: а) оксид кадмия; б) оксид алюминия; в) оксид фосфора (+5). Ответ доказать.
- 111.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и  $\text{KOH}$
- 111.3 Чем нужно подействовать на оксид алюминия, чтобы получить алюминат натрия? Написать уравнение реакции.
- 112.
- 112.1 С каким из перечисленных веществ будет реагировать соляная (хлороводородная) кислота: а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; в)  $\text{SiO}_2$ . Написать уравнение реакции и назвать соль.
- 112.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CaI}_2$
- 112.3 Чем нужно подействовать на оксид алюминия, чтобы получить метаалюминат бария? Написать уравнение реакции.
- 113.
- 113.1 Какой из указанных гидроксидов проявляет амфотерные свойства: а) гидроксид алюминия (+3); б) гидроксид магния (+2); в) гидроксид железа (+2). Ответ доказать.
- 113.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$
- 113.3 Какая соль получится при сплавлении одного моль диоксида кремния с двумя моль гидроксида натрия? Написать уравнение реакции и назвать соль.
- 114.
- 114.1 Какой из указанных гидроксидов проявляет амфотерные свойства: а) гидроксид бария; б) гидроксид кальция; в) гидроксид хрома. Ответ доказать.

- 114.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{HBr}$ .
- 114.3 Как перевести гипохлорит гидроксоникеля (+2) в гипохлорит никеля? Написать уравнение реакции.
- 115.
- 115.1 В каком из перечисленных соединений цинк проявляет неметаллические свойства: а)  $\text{ZnO}$ ; б)  $\text{ZnI}_2$ ; в)  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ . . Ответ доказать.
- 115.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Bi}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 115.3 При каких соотношениях фосфорной кислоты и гидроксида кальция получится дигидрофосфат кальция? Ответ доказать.
- 116.
- 116.1 Какой из указанных оксидов растворяется в бромоводородной кислоте: а) оксид фосфора (+5); б) диоксид серы (+4); в) оксид стронция (+2). Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 116.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{NaOH}$
- 116.3 При каких соотношениях гидроксида цинка и хромовой кислоты образуется кислая соль? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 117.
- 117.1 Какой из указанных оксидов растворяется в соляной кислоте: а)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ; б)  $\text{ZnO}$ ; в)  $\text{CO}_2$ . Напишите уравнение реакции. Соль назвать.
- 117.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$
- 117.3 Какая соль образуется при взаимодействии эквимольных количеств гидроксида железа (+2) и хлороводородной кислоты? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 118.
- 118.1 Какой из перечисленных оксидов является несолеобразующим а)  $\text{CO}$ ; б)  $\text{SiO}_2$ ; в)  $\text{SO}_3$ . Ответ обосновать.
- 118.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$
- 118.3 Какая соль получится при пропускании избытка сернистого газа  $\text{SO}_2$  через раствор гидроксида кальция?
- 119.
- 119.1 С каким из перечисленных веществ: оксид бора, диоксид серы или оксид алюминия будет реагировать хлорная кислота? Написать уравнение реакции назвать соль.

- 119.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $Zn(OH)_2$  и  $NaOH$
- 119.3 Какая соль образуется при взаимодействии избытка борной кислоты с 1 моль гидроксида кальция? Написать уравнение реакции и назвать соль.
- 120.
- 120.1 Какие из указанных оксидов: оксид серы (+4), диоксид кремния или оксид скандия (+3); растворяются в фосфорной кислоте? Написать уравнение реакции. Соль назвать.
- 120.2 Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия в растворах между  $BaCl_2$  и  $Na_2SO_4$
- 120.3 При каких соотношениях гидроксида бария и ортофосфорной кислоты образуется основная соль? Написать уравнение реакции.

## РАЗДЕЛ 5. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

### ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**Термодинамика** - это наука, изучающая переходы энергии из одной формы в "другую, от одних частей системы - к другим, а также направление и пределы самопроизвольного протекания процессов.

**Химическая термодинамика** - область химии, изучающая энергетику химических процессов, возможности и условия самопроизвольного протекания химических реакций, а также условия установления химического равновесия.

Объектом изучения термодинамики является **система**, т.е. тело или совокупность тел, состоящих из множества молекул или атомов, образующих различные химические вещества, мысленно или фактически обособленных от окружающей среды.

Химические вещества, входящие в состав системы, являются её составными частями или **компонентами**. Системы могут быть одно-, двух- и многокомпонентными.

Термодинамические системы делятся на гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные). Гомогенные системы, в отличие от гетерогенных, не имеют поверхности раздела между отдельными участками, т.е. являются однофазными.

Под **фазой** подразумевается совокупность однородных частей системы, имеющих одинаковый состав, строение, свойства отделенных от других частей системы поверхностью раздела или граничной поверхностью.

Термодинамические системы могут быть открытыми, закрытыми и изолированными. В открытых системах имеет место обмен с окружающей средой, как веществом, так и энергией. В закрытых системах обмен веществом с окружающей средой невозможен. В изолированных системах отсутствуют какие-либо формы обмена.

В ходе различных превращений система переходит из одного энергетического состояния в другое. То или иное состояние системы определяется или характеризуется термодинамическими параметрами.

Основными параметрами системы являются: объем, давление, температура и концентрация. Другие параметры, зависящие от основных параметров, называются термодинамическими функциями состояния системы.

В зависимости от того, какие параметры при переходе системы из одного состояния в другое остаются постоянными, процессы делятся на: изохорные (проходящие при постоянном объеме), изобарные (проходящие при постоянном давлении) и изотермические (проходящие при постоянной температуре).

При анализе химических процессов наиболее часто используют следующие термодинамические функции состояния системы:

**внутренняя энергия  $U$**  и её изменение  $\Delta U$  при  $V$ - const;

**энтальпия** (теплосодержание)  $H$  и её изменение  $\Delta H$  при  $P$  const;

**энтропия  $S$**  и её изменение  $\Delta S$ ;

**энергия Гиббса  $G$**  и её изменение  $\Delta G$  при  $P$ - const и  $T$ - const.

Для функций состояния системы характерно то, что их изменение в химической реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути или способа протекания процесса.

## ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ и ЭНТАЛЬПИЯ

Термодинамические величины. Внутренняя энергия и энтальпия. Внутренняя энергия  $U$  вещества (или системы) — это полная энергия частиц, составляющих данное вещество. Она складывается из кинетической и потенциальной энергий частиц. Кинетическая энергия — это энергия поступательного, колебательного и вращательного движения частиц; потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания, действующими между частицами.

Внутренняя энергия зависит от состояния вещества. Изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  при том или ином процессе можно определять. Пусть в результате какого-нибудь процесса система переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2, совершая при этом работу  $A$  и поглощая из внешней среды теплоту  $Q$ . Ясно, что внутренняя

энергия системы уменьшится на величину  $A$ , возрастет на величину  $Q$  и в конечном состоянии будет равна:

$$U_2 = U_1 + Q - A,$$

где  $U_1$  и  $U_2$  — внутренняя энергия системы в начальном (1) и в конечном (2) состояниях. Если обозначить разность  $U_2 - U_1$  через  $\Delta U$ , то уравнение можно представить в виде:

$$\Delta U = Q - A$$

Это уравнение выражает **закон сохранения энергии**, согласно которому изменение внутренней энергии не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Однако какая часть энергии пойдет на совершение работы, а какая превратится в теплоту — зависит от способа проведения процесса: соотношение между работой и теплотой может быть различным. В частности, если в ходе процесса не производится никакой работы, в том числе работы расширения против внешнего давления, т.е., если объем системы не изменяется, то

$$\Delta U = Q_v$$

где  $Q_v$  - теплота, поглощенная системой в условиях постоянного объема.

Последнее уравнение дает возможность определять изменение внутренней энергии при различных процессах.

**Энтальпия.** Однако чаще в химии приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. При этом удобно пользоваться величиной энтальпии  $H$ , определяемой соотношением:

$$H = U + PV$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения  $A = P\Delta V$

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

или

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

Сравнивая последнее уравнение с уравнением внутренней энергии

$$\Delta U = Q - A$$

видим, что при указанных условиях

$$\Delta H = Q_p$$

где  $Q_p$  — теплота, поглощенная системой при постоянном давлении.

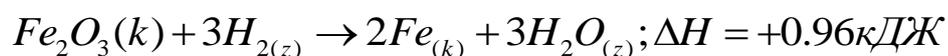
Последнее уравнение дает возможность определять изменение энтальпии при различных процессах. Такие определения аналогичны определениям внутренней энергии, с той разницей, что все измерения должны проводиться в условиях постоянного давления.

Если в системе имеет место химическая реакция, то её протекание, как известно, будет сопровождаться выделением или поглощением энергии в виде теплоты. В тех случаях, когда теплота выделяется ( $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ ), реакции называются экзотермическими, а когда поглощается ( $\Delta H > 0$  или  $\Delta U > 0$ ) - эндотермическими. Теплоты химических процессов, протекающих в изохорно-изотермических изотермических условиях, называют тепловыми эффектами. Тепловые эффекты реакций измеряются в Дж/моль или к Дж/моль. Тепловые эффекты реакций определяются как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов.

## **ТЕРМОХИМИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ**

Раздел химии или химической термодинамики, занимающийся расчётами тепловых эффектов, называется **термохимией**.

В этом случае в состав уравнения химических реакций вводят и их тепловой эффект, а также указывают фазовые состояния веществ (к – кристаллическое, т- твердое, ж- жидкость, г – газ, р- раствор). Например:



Поскольку условия получения различных веществ и их устойчивость в тех или иных условиях могут существенно различаться, вводят также и такие понятия как стандартные условия, стандартное состояние вещества и стандартная энтальпия образования вещества.

За стандартные условия принимают стандартное давление 0,1 МПа, или 1 атм и стандартную температуру 25°C, или 298 К.

Стандартным состоянием вещества называется его состояние, наиболее устойчивое в стандартных условиях. Например, вода может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом (лёд), жидком и газообразном (пар). Из них при стандартных условиях наиболее устойчивым является жидкое, которое и считается стандартным. Для металлов, за исключением ртути, стандартным состоянием является твёрдое (кристаллическое), а для ртути - жидкое. Такие вещества, как водород  $H_2$ , углекислый газ  $CO_2$ , азот  $N_2$  и другие, в стандартном состоянии газообразны.

Энтальпии (теплоты) образования веществ в стандартном состоянии и стандартных условиях называются стандартными, и обозначаются символом  $\Delta H^\circ_{298 \text{ обр}}$  или  $\Delta H^\circ_{298 \text{ ф}}$ . В последнее время - просто как  $\Delta H^\circ_{298}$ . Верхний индекс отмечает стандартное состояние вещества, нижний - стандартную температуру. Теплота образования вещества связана с его количеством и выражается в Дж/моль или кДж/моль.

Следует отметить, и это с очевидностью следует из принятого определения энтальпии образования вещества, что стандартные энтальпии образования простых веществ  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298$  (например,  $\text{O}_2$  (г),  $\text{H}_2$  (г),  $\text{C}$  (графит) и др.) условно приняты равными нулю.

Если химический элемент образует несколько простых веществ, то стандартным считается наиболее устойчивое из них при стандартных условиях. Например, элемент кислород образует два простых вещества:  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  (озон). Известно, что наиболее устойчивым из них при стандартных условиях является  $\text{O}_2$ , поэтому стандартная теплота его образования считается равной нулю. Теплота же образования озона составляет  $-142$  кДж/моль, поскольку при его образовании из молекулярного кислорода  $\text{O}_2$  поглощается  $142$  кДж.

Теплоты (энтальпии) образования соединений, которые могут быть получены непосредственно из соответствующих простых веществ, определяют экспериментально. Их стандартные значения сведены в специальные термодинамические справочники. По справочным данным можно, не прибегая к эксперименту, рассчитывать тепловые эффекты различных реакций и проводить другие вычисления. Например, когда какое-то вещество невозможно экспериментально получить из простых веществ, то энтальпию его образования вычисляют, исходя из косвенных данных.

В основе термодинамических расчётов реакций лежит закон Гесса:

***Тепловой эффект реакции ( $\Delta H_p$ ) не зависит от пути её протекания, а определяется только природой и физическим состоянием исходных веществ и конечных продуктов.***

Этот закон был экспериментально установлен и имеет в настоящее время два практически важных следствия.

Согласно одному из них: Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции ( $\sum v_2 \Delta H_{\text{обр.прод.}}$ ) за вычетом суммы теплот образования исходных веществ ( $\sum v_1 \Delta H_{\text{обр.исх.}}$ ) с учетом числа молей ( $v$ ) всех участвующих в реакции веществ:

$$\Delta H_p = \sum v_2 \Delta H_{\text{обр.прод.}} - \sum v_1 \Delta H_{\text{обр.исх.}} \quad (1.10)$$

В общем случае тепловой эффект  $\Delta H_p$  реакции типа:



рассчитывается по уравнению

$$\Delta H_p = \Delta H_c^{\circ} + d\Delta H_D^{\circ} - a\Delta H_A^{\circ} - b\Delta H_B^{\circ}$$

Согласно другому следствию, термодинамические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители.

В соответствии с законом сохранения энергии, система может самопроизвольно совершать "работу" только за счёт собственной энергии, т.е. запас её внутренней энергии должен при этом уменьшаться или  $\Delta U < 0$ .

В случае самопроизвольно протекающих химических реакций, это стремление к уменьшению запаса внутренней энергии может быть связано с выделением теплоты в виде экзотермического эффекта. Влияние этого фактора на направление самопроизвольного протекания различных процессов является одной из движущих сил химической реакции, а сам фактор называется энергетическим или энтальпийным. Но, наряду с ним, действует и другой фактор, иначе бы все химические реакции были экзотермическими. Этот фактор получил название структурного или энтропийного. Для понимания его природы необходимо рассмотреть ещё одну термодинамическую функцию состояния системы, получившую название «энтропия».

Мерой неупорядоченности или хаотичности системы в термодинамике служит энтропия ( $S$ ). Обозначим энтропию исходного состояния данной системы как  $S_1$ , энтропию конечного состояния как  $S_2$ , а её изменение в процессе как  $\Delta S = S_2 - S_1$ . Поскольку из опыта следует, что  $S_2 > S_1$ , то  $\Delta S > 0$ . Стремление же различных термодинамических систем к увеличению энтропии называется структурным или энтропийным фактором и его преобладающим действием объясняется самопроизвольное протекание эндотермических процессов.

Энтропия зависит от всех видов движения частиц, составляющих систему, их количества, числа степеней свободы, агрегатного состояния и возрастает с повышением температуры. Поэтому в процессах, вызываемых увеличением движения частиц, т.е. при нагревании, испарении, плавлении, разрыве связей между атомами и т.п., энтропия возрастает. Наоборот, упрочнение связей, охлаждение, конденсация, кристаллизация, полимеризация, т.е. процессы, связанные с упорядочением системы, сопровождаются уменьшением энтропии.

Энтропия пропорциональна также массе вещества. Её обычно относят к одному моль вещества и выражают в Дж/моль\*К.

Энтропия является функцией состояния системы.

Энтропия, отнесенная к стандартной температуре  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{K}$ ) и стандартному давлению ( $1\text{ атм}$ ), называется стандартной ( $S^\circ_{298}$ ).

Одной из характерных особенностей энтропии в отличие от других термодинамических функций состояния является то, что можно определить её абсолютное значение. В термодинамических справочниках приводятся абсолютные значения стандартной энтропии веществ при  $298\text{ К}$  на основании которых можно рассчитать стандартные энтропии тех или иных реакций.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ( $\Delta S$ ) или энтропия реакции, как любой функции состояния системы, также не зависит от пути процесса, а определяется лишь энтропией начального и конечного состояний:

$$\Delta S = \sum v_2 S_{\text{прод}}^0 - \sum v_1 S_{\text{исх}}^0 \quad (1.26)$$

При суммировании следует учитывать число молей (V) всех участвующих веществ. В общем случае изменение энтропии  $\Delta S_p$  в результате протекания химической реакции типа:



рассчитывается по уравнению

$$\Delta S_p = cS_c^0 + dS_d^0 - aS_a^0 - bS_b^0. \quad (1.27)$$

## ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Для решения одной из основных задач химической термодинамики - установления принципиальной возможности самопроизвольного протекания процессов - необходимо иметь объективный количественный критерий. Выше было показано, что действующими силами в различных процессах (в том числе и химических) выступают две конкурирующие тенденции или два противоположных фактора:

1. Энергетический, или энтальпийный, обусловленный стремлением системы перейти в состояние с наименьшей энергией, например, при  $p = \text{const}$  понизить энтальпию ( $\Delta H < 0$ );
2. Структурный, или энтропийный, обусловленный стремлением системы перейти в состояние с максимальной степенью разупорядоченности, т.е. повысить энтропию ( $\Delta S > 0$ ).

Если в ходе реакции степень беспорядка не изменяется ( $\Delta S = 0$ ), то направление процесса определяется изменением энтальпии и процесс проходит самопроизвольно в направлении уменьшения энтальпии ( $\Delta H < 0$ ).

Если процесс происходит без изменения энтальпии ( $\Delta H = 0$ ), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс пойдет самопроизвольно в сторону её увеличения ( $\Delta S > 0$ ).

Если одновременно изменяются и энтальпия, и энтропия, то направление самопроизвольного протекания процесса определяется суммарной движущей силой реакции. Самопроизвольно реакция протекает в том направлении, в котором общая суммарная движущая сила системы будет уменьшаться.

С учетом одновременного действия этих двух противоположных факторов, такой движущей силой (функцией состояния) для реакций, протекающих при постоянной температуре и давлении, является энергия Гиббса (G), называемая также изобарно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией.

В качестве критерия для определения направления самопроизвольного протекания химических процессов (при  $p = \text{const}$  используется изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  или

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (1.27)$$

В зависимости от знака её изменения, возможны три случая.

1.  $\Delta G < 0$ , реакция термодинамически возможна.

При постоянной температуре и давлении химические реакции протекают самопроизвольно только в направлении уменьшения энергии Гиббса в системе ( $\Delta G < 0$ ).

Это положение связано с принципом минимума энергии, лежащим в основе второго закона термодинамики, одна из формулировок которого гласит:

«Теплота не может самостоятельно переходить от менее нагретого тела к более нагретому, самопроизвольно возможен лишь обратный процесс».

2.  $\Delta G > 0$ , реакция термодинамически невозможна;

3.  $\Delta G = 0$ , термодинамически возможны как прямая, так и обратная реакция.

Отсутствие изменения энергии Гиббса является термодинамическим условием установления химического равновесия в реакционной системе.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой следующим образом:

$$G = H - T \cdot S$$

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при этом записывается в виде:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.28)$$

Из уравнения 1.28 следует, что возможность самопроизвольного протекания химических реакций зависит от соотношения величины  $\Delta H$  и  $T \Delta S$ . При этом возможны четыре основных случая:

1. Если  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta S > 0$ , то энергия Гиббса всегда будет величиной отрицательной ( $\Delta G < 0$ ). Такие реакции термодинамически возможны при любой температуре.

2. Если  $\Delta H > 0$ , а  $\Delta S < 0$ , то всегда  $\Delta G > 0$ . Такие реакции термодинамически невозможны при любых температурах.

3. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то реакция возможна только при высоких температурах, когда  $|\Delta H| < |T \Delta S|$ .

4. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то реакция возможна при низких температурах, когда  $|\Delta H| > |T \Delta S|$ .

Для проведения различных термодинамических расчетов, также как и в случае других термодинамических функций, вводят специальное понятие: стандартная энергия Гиббса образования вещества ( $\Delta G^\circ_{\text{обр.298}}$ ). Это - изменение энергии Гиббса в реакции образования одного моля соединения из соответствующих простых веществ, когда все участвующие вещества

находятся в стандартном состоянии, а реакция проходит при стандартных условиях (измеряется обычно в кДж/моль). При этом:

**Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ условно принимается равной нулю.**

В справочниках обычно приводятся значения стандартных энергий Гиббса образования вещества при 298 К. Зная величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , можно рассчитать значение  $\Delta G$  при других температурах и, соответственно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного течения реакции.

Энергия Гиббса является функцией состояния системы. Поэтому её изменение в ходе той или иной химической реакции зависит только от природы, физического или агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции, их количества и не зависит от промежуточных стадий реакции или от того, каким путем данная реакционная система достигла конечного состояния, т.е.

$$\Delta G = \sum v_2 G_{298\text{прод}}^0 - \sum v_1 G_{298\text{исх}}^0 \quad (1.29)$$

При суммировании обязательно учитывается число молей ( $v$ ) всех участвующих веществ.

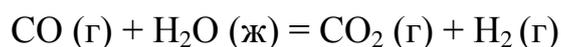
**Пример 1.** Вычислить  $\Delta H^0$  реакции, на основании стандартных теплот образования:



**Решение.** Используя стандартные энтальпии образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{MgO}$  равны соответственно  $-393,5$  и  $-601,8$  кДж/моль (напомним, что стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю). Отсюда для стандартной энтальпии реакции находим:

$$\Delta H^0 = 2\Delta H_{\text{MgO}}^0 - \Delta H_{\text{CO}_2} = -601,8 \cdot 2 + 393,5 = -801,1 \text{ кДж}$$

**Пример 2.** На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий вещества вычислите  $\Delta G_{298}^0$  реакции, протекающей по уравнению



**Решение.**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S^0$ ;  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – функции состояния, поэтому

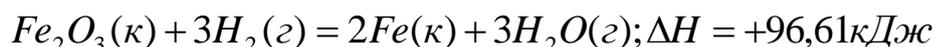
$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх}}^0; \Delta S_{x.p.}^0 = \sum S_{\text{прод}}^0 - \sum S_{\text{исх}}^0$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{x.p.}^0 = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 = 0,07639 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{град});$$

$$\Delta G^0 = +2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ кДж}$$

**Пример 3.** Восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом протекает по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии  $\Delta S = 0,1387$  кДж/(моль/град)? При какой температуре начнется восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?

**Решение.**  $\Delta G^0$  реакции  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \times 0,1387 = +55,28 \text{ кДж}$ . Так как  $\Delta G > 0$ , то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой  $\Delta G = 0$ :

$$\Delta H = T\Delta S; T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}$$

Следовательно, при температуре  $\approx 696,5 \text{ К}$  начнется реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

121. Вычислите энтальпию образования хлорида меди, если известно, что при образовании 8,10 г этой соли выделилось 13,39 кДж тепла. *Ответ: 222,24 (кДж/моль).*
122. Вычислите теплоту образования оксида железа, исходя из уравнения  $8\text{Al} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$ ,  $\Delta H^0 = -3326$  кДж. Энтальпия образования  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1669$  кДж/моль. *Ответ: -1116,7 (кДж/моль).*
123. Вычислите энтальпию перехода графита в алмаз, если известно, что энтальпия образования  $\text{CO}_2$  из графита равна  $-393,5$  кДж/моль, а из алмаза  $-395,4$  кДж/моль. *Ответ: 2,1 (кДж/моль).*
124. Вычислите изменение энтропии в реакции горения этана:  $\text{C}_2\text{H}_4(\Gamma) + 3\text{O}_2(\Gamma) = 2\text{CO}_2(\Gamma) + 2\text{H}_2\text{O}(\Gamma)$ . *Ответ: -29,80 кДж/(моль·К).*
125. Возможна или не возможна в стандартных условиях реакция.  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ . Ответ обосновать.

126. При какой температуре наступит равновесие в системе  $\text{BaO}_{(\text{кр.})} + 0,5 \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{BaO}_{2(\text{кр.})}$ , если  $\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = -81,51 \text{ кДж}$ , а  $\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = -0,11 \text{ кДж}\cdot\text{К}$ ? *Ответ: 458,9°С.*
127. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий  $\text{POCl}_3$  и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите  $\Delta H$ . *Ответ: -111,4 (кДж/моль).*
128. Вычислите энтальпию образования хлорида меди, если известно, что при образовании 8,10 г этой соли выделилось 13,39 кДж тепла. *Ответ: 222,24 (кДж/моль).*
129. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:  $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} + 3\frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ;  $\Delta H_{\text{x.p.}} = -1559,87 \text{ кДж}$ . Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ . *Ответ: -84,67 (кДж/моль).*
130. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ;  $\Delta H = ?$  Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что молярная (молярная) теплота парообразования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$  равна +42,36 кДж и известны теплоты образования:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$ ;  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ . *Ответ: -1366,87 (кДж/моль).*
131. В каком состоянии энтропия 1 моль вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре? *Ответ обосновать.*
132. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$ . *Ответ обосновать.*
133. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий веществ вычислите  $\Delta G_{298}^0$  реакции, протекающей по уравнению:  $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ . *Ответ: -19,91 (кДж/моль).*
134. Реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом протекает по уравнению:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ;  $\Delta H = +96,61 \text{ кДж}$ . Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии  $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ? При какой температуре начнется восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ? *Ответ: 695,5 К.*
135. Вычислите  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G_{\text{T}}^0$  реакции, протекающей по уравнению:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ . Возможна ли реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углеродом при температурах 500 и 1000 К? *Ответ:  $\Delta H^0 = 490,54 \text{ (кДж/моль)}$ ,  $\Delta S^0 = 541,1 \text{ кДж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $\Delta G_{500}^0 = 219,99 \text{ (кДж/моль)}$ ,  $\Delta G_{1000}^0 = -50,56 \text{ (кДж/моль)}$ .*

136. Пользуясь справочными данными, а) рассчитать  $\Delta H^{\circ}_{298}$  реакции:  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$ , если прореагировало 10 л метана, б) Определить направление протекания данной реакции при  $T = 798 \text{ К}$  (принять  $\Delta c_p = \text{const}$ ). *Ответ: а) 101,43 (кДж/моль), б) -466,2 (кДж/моль).*
137. Определите количество теплоты, выделяющейся при гашении 100 кг извести водой при  $25^{\circ}\text{C}$ , если известны стандартные теплоты образования веществ, участвующих в химической реакции:  $\Delta H^{\circ}_f \text{CaO}(\text{к}) = -635,1 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = -285,84 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H^{\circ}_f \text{Ca}(\text{OH})_2 = -986,2 \text{ кДж/моль}$ . *Ответ: 116536 (кДж/моль)*
138. Вычислите изменение энергии Гиббса в химической реакции по значениям теплот образования и энтропий реагирующих веществ и продуктов реакции. Возможна ли данная реакция?  $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$ . *Ответ: -92.08 (кДж/моль)*
139. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ,  $H^{\circ}_{\text{х.р.}} = -2,85 \text{ кДж}$ . Ответ обосновать.
140. Вычислить  $\Delta G$  для реакции  $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$  при  $25^{\circ}\text{C}$ . *Ответ: 129,1 (кДж/моль)*
141. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием при 298 К: CaO, FeO, CuO? Ответ обосновать.
142. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием при 298 К: PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>? Ответ обосновать.
143. Указать знаки  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для процессов: а) испарение воды при  $100^{\circ}\text{C}$  при парциальном давлении паров воды 760 мм. Т. Ст., б) кристаллизация воды. Ответ обосновать.
144. Можно ли использовать при стандартных условиях нижеприведенную реакцию для получения аммиака:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к}) + \text{NaOH}(\text{к}) = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ . Ответ обосновать.
145. Вычислить  $\Delta G$  для реакции  $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$  при  $1500^{\circ}\text{C}$ . *Ответ: -122,01 (кДж/моль)*
146. При сгорании 16 г магния выделилось 400,8 кДж. Определить энтальпию образования  $\text{MgO}(\text{к.})$ . *Ответ: -601,2 (кДж/моль)*
147. Определите энтальпию реакции  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{к.}) + 3\text{Mg}(\text{к.}) = 2\text{B}(\text{к.}) + 3\text{MgO}(\text{к.})$ ,  $\Delta H_{\text{реак}} = x \text{ кДж}$ , если энтальпии образования  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{к.})$  и  $\text{MgO}(\text{к.})$  равны соответственно  $-1272,8$  и  $-601,2 \text{ кДж/моль}$ . *Ответ: -530,8 кДж/моль*
148. Определить стандартную энтальпию сгорания метана, если стандартные энтальпии образования  $\text{CH}_4(\text{г.})$ ,  $\text{CO}_2(\text{г.})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$  равны соответственно  $-74,8$ ;  $-393,5$  и  $-285,8 \text{ кДж/моль}$ . *Ответ: -890,3 кДж/моль*

149. Пользуясь данными справочника, определить, может ли при стандартной температуре самопроизвольно протекать реакция  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к.}) + \text{H}_2(\text{г.}) = 2 \text{FeO}(\text{к.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ ? Ответ обосновать.
150. Определите, возможно ли при  $95^\circ\text{C}$  самопроизвольное протекание процесса  $\text{Na}_2\text{O}(\text{т.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т.})$ . Ответ обоснуйте, рассчитав величину изменения энергии Гиббса при данной температуре. *Ответ:  $\Delta G^\circ = -147,3 \text{ кДж}$ .*

## РАЗДЕЛ 6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Как известно, с точки зрения термодинамики причиной протекания химических реакций, их движущей силой является стремление любой материальной системы, подчиняясь действию принципа минимума энергии, к выигрышу (уменьшению) энергии. Для изобарно - изотермических процессов это стремление выражается уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Таким образом, кинетические исследования проводят только для термодинамически возможных реакций. При этом задачей химической кинетики является изучение закономерностей протекания реакции во времени, её скорости и механизма.

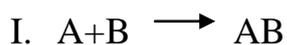
### Химическая кинетика и катализ.

В химии широко используется два основных метода исследования термодинамический и кинетический. Если очень кратко попытаться охарактеризовать различие между ними, то суть его в том, что главным вопросом в термодинамике является: «Почему происходит химическая реакция, что является их движущей силой?», а в кинетике – «Как проходит химическая реакция?» Поэтому при термодинамическом анализе важно не время, а принципиальная возможность осуществления той или иной реакции, тогда, как кинетический анализ непосредственно связан со временем и скоростью процесса. Как известно, причиной протекания химических реакций, их движущей силой является стремление любой материальной системы к выигрышу (уменьшению) энергии. Для изобарно-изотермических процессов это стремление выражается уменьшением энергии Гиббса. Таким образом, кинетические исследования проводятся только для термодинамически возможных реакций. При этом задачей химической кинетики является изучение закономерностей протекания реакции во времени, её скорости и механизма. Получение этих данных представляет большое практическое значение, поскольку открывает возможность сознательного управления промышленными процессами,

позволяют решать вопросы интенсификации технологических процессов и другие задачи.

Химическая реакция состоит в превращении одного или нескольких химических веществ называемых исходными веществами (или реагентами) в одно или несколько других химических веществ называемых продуктами реакции. Часть это превращение состоит из нескольких стадий, называемых элементарными актами. Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, называется механизмом химической реакции. По числу частиц или молекул, участвующих в элементарном акте реакции, судят о ее молекулярности. С этой точки зрения различают моноби- и тримолекулярные реакции.

Первые встречаются чаще, вторые крайне редко. Например, реакция  $2A + B \rightarrow A_2B$  может протекать по двум механизмам: простому и сложному. В первом случае реакция тримолекулярна и осуществляется в одну стадию. Во втором случае реакция протекает в две последовательные бимолекулярные стадии:



Частица типа  $AB$ , называются промежуточными частицами, если они неустойчивы, и промежуточными веществами, если они устойчивы, и способны существовать в виде индивидуальных химических соединений. Установление детального механизма химической реакции является очень сложной задачей и основано в первую очередь, на изучении скорости реакции. При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать гомогенные и гетерогенные реакции: Гомогенные реакции протекают в однородной среде, например взаимодействие в жидких растворах. Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде ( между веществами которые находятся в разных фазах), следовательно, на границе раздела фаз, например, коррозия металлов. В связи с этим скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

Скоростью гетерогенной реакции называют количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы. Оба эти определения можно записать в математической форме. Введем обозначения:  $V_{\text{гомог}}$  – скорость гетерогенной реакции;  $n$  – число молей какого-либо из получающихся при реакции веществ;  $V$  – объем системы;  $t$  – время;  $S$  –

площадь поверхности фазы; на которой протекает реакция,  $\Delta$  - знак приращения ( $\Delta n = n_2 - n_1$ ;  $\Delta t = t_2 - t_1$ ), тогда,

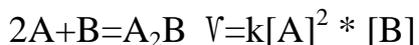
$$V_{\text{гомог}} = \Delta n / (V * \Delta t); \quad V_{\text{гетерог}} = \Delta n / S \Delta t$$

Первое из этих уравнений можно упростить. Отношение количества вещества ( $n$ ) к объему ( $V$ ) системы представляет собою молярную концентрацию ( $C$ ) данного вещества:  $n/V = C$ , откуда  $\Delta n/V = \Delta C$  и следовательно:  $V_{\text{гомог}} = \Delta C / \Delta t$ . Последнее уравнение является математическим выражением другого определения скорости реакции в гомогенной системе: скоростью реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации какого либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, происходящее за единицу времени. К важнейшим факторам влияющим на скорость реакции относятся следующие: природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, присутствие в системе катализаторов. Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит так же от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакция 1.

**Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.**

Зависимость скорости реакции от концентрации известна давно и подтверждается большими числом экспериментальных данных. Еще М.В. Ломоносов указывает, что реагируют только сталкивающиеся молекулы. Поэтому число столкновений молекул реагирующих веществ пропорционально их концентрации, т.е. чем выше концентрация, тем выше вероятность столкновений, а следовательно и скорость реакции. Для большинства химических реакций эта зависимость составляет суть основного закона кинетики: скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентрации взаимодействующих веществ, возведенных в некоторую степень. Математическое выражение этого закона:  $V = [A_1]^n : [A_2]^{n_2} \dots [A_L]^{n_L}$

Для реакций:  $A + B = C \quad V = k[A] * [B]$



Коэффициент  $k$  – называют константой скорости реакции.  $k$  – зависит от природы реагирующих веществ, от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ. 2) зависимость скорости реакции от температуры реагирующих веществ. Скорость химической реакции чувствительна к изменению температуры. В кинетическом уравнении это учитывается константой скорости, имеющей различные значения при различных температурах. В чем же причина зависимости скорости реакции от температуры. Впервые количественная зависимость скорости реакции от температуры была установлена Вант – Гоффом: при повышении температуры на каждые  $10^0\text{C}$  скорость реакции

увеличивается в 2 - 4 раза.  $\mathcal{Q}_2 = \mathcal{Q}_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ , где  $V_1$  – скорость реакции при температуре  $T_1$ ;  $V_2$  – скорость реакции при температуре  $T_2$ ;  $\alpha$  – температурный коэффициент реакции. В дальнейшем теорию зависимости скорости реакции от температуры развил Аррениус. Он выдвинул гипотезу согласно которой в эффективном столкновении (столкновении, приводящем к образованию новых молекул) принимают участие лишь активные молекулы, т.е. частицы энергетический запас которых превышает некоторую минимальную величину, характерную для данной реакции. Эта величина получила название энергии активации реакции  $E_a$ . Или другими словами для того чтобы исходные молекулы превратились в молекулы продуктов реакции, через образование какого-либо неустойчивого промежуточного соединения, необходимо затратить энергию.

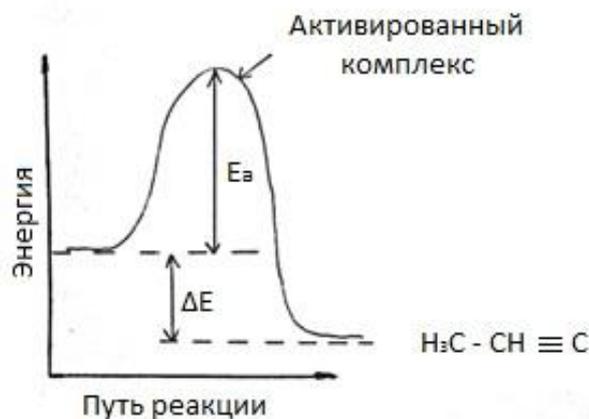


Рисунок 1 – Энергетическая схема хода реакции

Экзотермический процесс. Продукт имеет более низкую энергию, чем реагент. При любой температуре лишь небольшая часть столкновений происходит с энергией, достаточной для преодоления барьера реакции. Однако, при повышении температуры распределение молекул газа по скоростям смещается в сторону более высоких значений. Такими же свойствами обладает распределение молекул по кинетической энергии. При повышении температуры увеличивается доля осуществления реакции. Итак при повышении температуры возрастает не только общее число столкновений, но и доля столкновений с энергией, достаточной для осуществления реакции. 3) Влияние катализатора на скорость химической реакции, но само не подвергается окончательному химическому превращению в результате данного процесса. Почти все катализаторы повышают скорость реакций. Явление изменения таких веществ называется катализом. Реакции, протекающие под действием

катализаторов, называют каталитическими. В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более доступны. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие активированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов возникающих без катализатора. Таким образом, энергия активации реакции понижается, некоторые молекулы энергии которых была недостаточна для активных столкновений, теперь оказываются активными. Механизм действия катализатора можно представить следующей схемой.

1.  $A+K=AK$  (активированный комплекс)

2.  $AK+B\rightarrow AB+K$

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор) В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

### **Химическое равновесие.**

Все химические реакции можно разбить на две группы: необратимые и обратимые. Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершают полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества называются необратимыми. Примером такой реакции может служить разложение хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании:

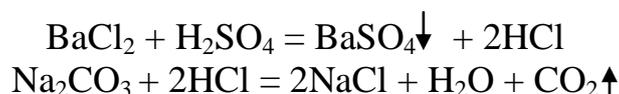


Реакция прекратиться тогда, когда весь  $KClO_3$  превратиться в  $KCl$  и  $O_2$ . Необратимых реакций не так много. Большинство реакций являются обратимыми. Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях. В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны. Примером такой реакции может служить синтез аммиака из водорода и азота:

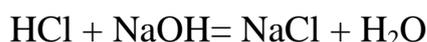


В технике обратимые реакции, как правило не выгодны. Поэтому различными методами (изменение температуры, давления и др.) их делают практически необратимыми: Признаки необратимости реакции: 1)

образующиеся вещества уходят из сферы реакции – выпадают в виде осадка, выделяются в виде газа, например:

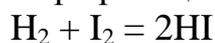


2) образуется малодиссоциированное соединение, например вода:



3) Реакция сопровождается большим выделением энергии, например горение магния:  $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$ ,  $\Delta H = -602,5$  кДж/моль

В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставится знак равенства или стрелка. Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Например, в реакции синтеза аммиака равновесие наступает тогда, когда в единицу времени образуется столько же молекул аммиака, сколько их распадается на азот и водород. Следовательно, химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой. В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется подвижным или динамическим равновесием. Поскольку действие обеих реакций взаимно уничтожается, то в реагирующей смеси видимых изменений не происходит: концентрации всех реагирующих веществ – как исходных, так и образующихся – остаются строго постоянными. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными. Они обычно обозначаются формулами реагирующих веществ, заключенными в квадратные скобки, например  $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{N}_2]$ ,  $[\text{NH}_3]$ . Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия. Рассмотрим ее на примере реакции синтеза иодоводорода:



Согласно закону действия масс скорости прямой ( $V_1$ ) и обратной ( $V_2$ ) реакций выражают уравнениями:

$$V_1 = K_1[\text{H}_2][\text{I}_2]; V_2 = K_2[\text{HI}]^2$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, откуда

$$K_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = K_2[\text{HI}]^2 \text{ или } K_1/K_2 = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

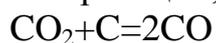
Отношение констант скорости прямой и обратной реакции тоже представляет собой константу. Она называется константой равновесия данной реакции

$$(K) : K_1/K_2 = K$$

Отсюда следует:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

При постоянной температуре ( $K$ ) обратимой реакция представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель), которое устанавливается при равновесии. Изменение концентрации любого из этих веществ влечет за собою изменения концентраций всех остальных веществ, в итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними вновь отвечает константе равновесия. В случае гетерогенных реакций, например для реакции



$K$  имеет вид  $K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$ , как видим входят концентрации только тех веществ, которые находятся только в газовой фазе (возможно в жидкой фазе).

Величина ( $K$ ) зависит от природы реагирующих веществ и от  $T$ . От присутствия катализатора не зависит. Поскольку катализатор энергию активации и прямой, и обратной реакции на одну и ту же величину, то на отношение констант их скорости он не оказывает влияния. На состояние химического равновесия оказывает влияние концентрация реагирующих веществ,  $T$ , а для газообразных веществ и давление. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается и концентрация всех реагирующих веществ изменяет до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется смещением (или сдвигом) химического равновесия. Направление смещение химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ,  $T$  и  $P$  (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа подвижного равновесия или принципа Ле Шателье: Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится какое-либо внешнее воздействие (изменится концентрация,  $T$ ,  $P$ ), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие.

- 1) Влияние изменения концентрации какого-либо из веществ на смещении равновесия. Рассмотрим реакцию  $H_2 + I_2 = 2HI$  Пусть пары  $I_2$ ,  $H_2$  и  $HI$  находятся в равновесии друг с другом при определенных  $T$  и  $P$ . Введем в систему дополнительно некоторое количество  $H_2$ . Увеличение концентрации количества  $H_2$  благоприятствует реакции, вызывающей уменьшение концентрации этого вещества, и, следовательно равновесие сместится в сторону образования йодоводорода или вправо. Тоже самое наблюдаем при увеличении концентрации  $I_2$ . Соответственно увеличение концентрации  $HI$  смещает равновесии в сторону исходных

веществ или влево. Таким образом, при увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации какого – либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества

2) Влияние  $T$  на смещение химического равновесия. Рассмотрим синтез аммиака



Эта реакция экзотермическая. Поскольку прямая реакция, как видно из уравнения, протекает с выделением теплоты, повышения  $T$  смеси благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты, и равновесия сместится в сторону исходных веществ, т.е. влево. Понижение  $T$  вызовет смещение равновесия в сторону продукта реакции, т.е. вправо. Синтез оксида азота (II)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ ;  $\Delta H = +\dots$ , представляет собой эндотермическую реакцию. Поэтому при повышении  $T$  равновесие сместится вправо в сторону образования  $\text{NO}$ . При понижении  $T$  – влево.

3) Влияние давления на смещение равновесия.

Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия необходимо подсчитать число молекул в левой и правой частях уравнения. В уравнении для синтеза аммиака:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  в левой части уравнения содержится четыре молекулы, а в правой две. Поскольку увеличение давления должно благоприятствовать процессу ведущему к уменьшению числа молекул, то в данном случае равновесие сместится в сторону исходных веществ. Если же в уравнении обратимой реакции число молекул в левой части равно числу молекул в правой части, например  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ , то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия. Способы смещения равновесия в желательном направлении, основанные на принципе Ле Шателье, играют огромную роль в химии. Синтез аммиака многие другие промышленные процессы были освоены благодаря применению способов смещения равновесия в направлении, обеспечивающем высокий выход получаемого вещества.

**Пример 1.** Во сколько раз измениться скорость прямой и обратной реакции в системе  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{г})$ , если объём газовой смеси уменьшить в три раз? В какую сторону измениться равновесие системы?

**Решение.** Обозначим концентрации реагирующих веществ  $[\text{SO}_2]=a$ ,  $[\text{O}_2]=b$ ,  $[\text{SO}_3]=c$ . Согласно закону действия масс скорости прямой и обратной реакции до изменения объёма

$$\mathcal{G}_{\text{пр}} = K a^2 b; \mathcal{G}_{\text{обр}} = K_1 c^2$$

После уменьшения объёма гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза:  $[SO_2]=3a$ ,  $[O_2]=3b$ ,  $[SO_3]=3c$ . При новых концентрациях скорости ( $g'$ ) прямой и обратной реакции:

$$g'_{np} = K(3a)^2(3b) = 27Ka^2b; g'_{обр} = K_1(3c)^2 = 9K_1c^2$$

Отсюда

$$\frac{g'_{np}}{g_{np}} = \frac{27Ka^2b}{Ka^2b} = 27; \frac{g'_{обр}}{g_{обр}} = \frac{9K_1c^2}{K_1c^2} = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной - только в девять раз. Равновесие системы сменилось в сторону образования  $SO_3$ .

**Пример 2.** В системе  $A$  (г.) +  $2B$  (г.) =  $C$  (г.) равновесные концентрации равны:  $[A]=0,06$  моль/л;  $[B]=0,12$  моль/л;  $[C]=0,216$  моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации вещества  $A$  и  $B$ .

**Решение.** Константа равновесия данной реакции выражается уравнением:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2}.$$

Подставляя в него данные задачи, получаем:

$$K = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 2,5$$

Для нахождения исходных концентраций веществ  $A$  и  $B$  учтем, что, согласно уравнению реакции, 1 моля  $A$  и 2 молей  $B$  образуется 1 моль  $C$ . Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моля вещества  $C$ , то при этом было израсходовано 0,216 моля  $A$  и  $0,216 \cdot 2 = 0,432$  моля  $B$ . Таким образом, искомые исходные концентрации равны:

$$[A_0] = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л}$$

$$[B_0] = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л}$$

**Пример 3.** Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен 2.

**Решение.** Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле

$$g_{T_2} = g_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

$$g_{T_2} = g_{T_1} \cdot 2^{\frac{70-30}{10}} = g_{T_1} \cdot 2^4 = 16g_{T_1}$$

Следовательно, скорость реакции ( $g_{T_2}$ ) при температуре 70°C больше скорости реакции ( $g_{T_1}$ ) при температуре 30°C в 16 раз.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

151. Как изменится скорость реакции образования аммиака  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ , если а) увеличить давление в системе в два раза и б) увеличить объем газовой смеси в три раза? *Ответ: а) в 16 раз; б) в 81 раз*
152. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, зная, что с повышением температуры на 60 °C скорость возрастает в 128 раз. *Ответ: 6*
153. Окисление аммиака идет по уравнению  $4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$ . Через некоторое время концентрации веществ были равны следующим значения (моль/л):  $[NH_3]_{\tau} = 0,009$ ;  $[O_2]_{\tau} = 0,002$ ;  $[NO]_{\tau} = 0,003$ . Вычислите концентрацию водяного пара в этот момент и исходные концентрации аммиака и кислорода. *Ответ:  $\Delta[H_2O] = 0,0045$  моль/л;  $[NH_3]_{исх.} = 0,012$  моль/л;  $[O_2]_{исх.} = 0,0238$  моль/л.*
154. Равновесие системы  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  установилось, когда концентрации компонентов (моль/л) были:  $[SO_2]_{равн.} = 0,6$ ;  $[O_2]_{равн.} = 0,24$ ;  $[SO_3]_{равн.} = 0,21$ . Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации кислорода и диоксида серы. *Ответ:  $K = 0,51$ ;  $[SO_2]_{исх.} = 0,81$  моль/л;  $[O_2]_{исх.} = [O_2]_{равн.} + [O_2]_{изр.} = 0,24 + 0,105 = 0,345$  моль/л.*
155. В каком направлении сместится равновесие в реакциях при повышении температуры, понижении давления и увеличении концентрации водорода? а)  $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ ,  $\Delta H^0 = -41,84$  кДж; б)  $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$ ,  $\Delta H^0 = 92,40$  кДж; в)  $H_{2(г)} + S_{(тв)} \rightleftharpoons H_2S_{(г)}$ ,  $\Delta H^0 = -20,50$  кДж
156. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:  $2SO_2(г) + O_2(г) \rightleftharpoons 2SO_3(г)$  если объем газовой смеси

- уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы? *Ответ: прямой увеличилась в 27 раз, обратной в 9 раз.*
157. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен 2. *Ответ: в 16 раз.*
158. Константа равновесия гомогенной системы:  $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$  при 850°C равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации:  $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 2$  моль/л. *Ответ:  $[\text{CO}_2]_p = 1,2$  моль/л;  $[\text{H}_2]_p = 1,2$  моль/л;  $[\text{CO}]_p = 1,8$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,8$  моль/л.*
159. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению:  $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}(\text{г})$ ;  $\Delta H = + 92,59$  кДж. Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения  $\text{PCl}_5$ ?
160. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ , если общее давление в системе уменьшить в 5 раз? *Ответ: Увеличилась в 125 раз*
161. В какую сторону сместится равновесие в реакции:  $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{тв}) = 2 \text{CO}(\text{г})$ ;  $\Delta H^\circ > 0$  а) при повышении температуры; б) при увеличении давления? Напишите выражение для константы равновесия.
162. Реакция в газовой фазе протекает по уравнению:  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 2\text{C}$ . Определить равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации (моль/л):  $[\text{A}] = 4$ ;  $[\text{B}] = 6$ ; константа равновесия  $K = 1$ . *Ответ:  $[\text{A}] = 2,1$  моль/л;  $[\text{B}] = 4,1$  моль/л;  $[\text{C}] = 3,8$  моль/л.*
163. Константа скорости реакции при 283 К равна  $1,08 \cdot 10^{-4}$ , а при 333 К равна  $5,484 \cdot 10^{-2}$ . Вычислить энергию активации и константу скорости реакции при 303 К. *Ответ:  $E_A = 97600$  кДж/моль;  $K_{303} = 1,67 \cdot 10^{-3}$*
164. Написать выражения закона действия масс для реакций: а)  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NOCl}(\text{г})$ ; б)  $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ . Как изменится скорость реакции  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ , если уменьшить объем реакционной смеси в три раза? *Ответ: возрастет в 27 раз.*
165. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75 °C? *Ответ: увеличится в 287 раз.*
166. В системе  $\text{A}(\text{г}) + 2\text{B}(\text{г}) = \text{C}(\text{г})$  равновесные концентрации равны:  $[\text{A}] = 0,06$  моль/л,  $[\text{B}] = 0,12$  моль/л,  $[\text{C}] = 0,216$  моль/л. Найти

- константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В. *Ответ:  $K = 2,5$ ;  $[A_0] = 0,276$  моль/л;  $[B_0] = 0,552$  моль/л.*
167. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO}_{(г.)} + \text{O}_{2(г.)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г.)}$  если уменьшить объём реакционного сосуда в 3 раза? *Ответ: возросла в 27 раз.*
168. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастёт скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75 °С? *Ответ: в 287 раз.*
169. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастёт скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 298 К. *Ответ: возросла в 25 тысяч раз.*
170. При некоторой температуре константа диссоциации йодоводорода на простые вещества равна  $6,25 \cdot 10^{-2}$ . Какой процент HI диссоциирует при этой температуре? *Ответ: 33,3%*
171. В каком направлении сместится равновесие в системах а)  $\text{CO}_{(г.)} + \text{Cl}_{2(г.)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г.)}$  б)  $2\text{HI}_{(г.)} \leftrightarrow \text{H}_{2(г.)} + \text{I}_{2(г.)}$ , если при неизменной температуре увеличить давление газовой смеси.
172. Используя справочные данные, найти значение температуры, при которой константа равновесия реакции образования водяного газа равна единице.  $\text{C}_{(графит)} + \text{H}_2\text{O}_{(г.)} \leftrightarrow \text{CO}_{(г.)} + \text{H}_{2(г.)}$ . *Ответ: 983 К.*
173. Реакция идет по уравнению  $\text{CO}_{(г.)} + \text{H}_2\text{O}_{(г.)} = \text{CO}_{2(г.)} + \text{H}_{2(г.)}$ . Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации:  $[\text{CO}]_0 = 3$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 2$  моль/л. *Ответ:  $[\text{CO}_2] = 1,2$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 1,2$  моль/л;  $[\text{CO}] = 1,8$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,8$  моль/л.*
174. При некоторых условиях равновесие реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  установилось при следующих концентрациях:  $[\text{CO}]_г = 1$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_г = 4$  моль/л;  $[\text{H}_2]_г = 2$  моль/л;  $[\text{CO}_2]_г = 2$  моль/л. В какую сторону сместится равновесие при повышении концентрации CO в 3 раза? При какой концентрации установится новое равновесие? *Ответ:  $[\text{CO}] = 2,27$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}] = 3,27$  моль/л;  $[\text{CO}_2] = 2,73$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 2,73$  моль/л*
175. В каком направлении сместится равновесие в системе при понижении температуры и уменьшении объема:  $\text{CO}_2 + \text{C}_{(т)} = 2\text{CO} - \text{Q}$ . Ответ обосновать.
176. Реакция идет по уравнению  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ . Константа скорости этой реакции при 508 °С равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ были:  $[\text{H}_2] = 0,04$  моль/л;  $[\text{I}_2] = 0,05$  моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и скорость ее, когда  $[\text{H}_2]$  стала равной 0,03 моль/л. *Ответ:  $V_0 = 320 \cdot 10^{-6}$ ;  $V = 182 \cdot 10^{-6}$*
177. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы:  $\text{N}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ . Как изменится скорость прямой реакции

образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в 3 раза?

*Ответ: увеличится в 9 раз*

178. Как изменится равновесие в системе при повышении температуры и давления в газовой смеси:  $\text{PCl}_5(\text{г}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ ,  $\Delta H = 92,6$ ? Ответ обосновать.

179. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ , если увеличить давление в системе в 3 раза? *Ответ: увеличится в 27 раз*

180. Реакция идет по уравнению  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ . Концентрации участвующих в ней веществ были  $[\text{N}_2]_0 = 0,8$  моль/л,  $[\text{H}_2]_0 = 1,5$  моль/л,  $[\text{NH}_3]_0 = 0,1$  моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда  $[\text{N}_2] = 0,5$  моль/л. *Ответ:  $[\text{H}_2] = 0,6$  моль/л;  $[\text{NH}_3] = 0,7$  моль/л*

## РАЗДЕЛ 7. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ.

### Свойства растворов. Температура кипения и замерзания растворов.

**Концентрацией раствора** называется содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя. Содержание растворенного вещества в растворе может быть выражено либо безразмерными единицами – долями или процентами, либо величинами размерными - концентрациями.

Концентрацию веществ в растворах можно выразить разными способами. Наиболее часто используют массовую долю растворённого вещества, молярную и нормальную концентрацию.

**Массовая доля растворённого вещества  $\omega$**  – это безразмерная величина, равная отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора  $m$  :

$$\omega = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ра}} \cdot 100\%$$

**Массовую долю растворённого вещества  $\omega$  (В)** обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворённого вещества –  $\text{CaCl}_2$  в воде равна 0,06 или 6%. Это означает, что в растворе хлорида кальция массой 100 г содержится хлорид кальция массой 6 г и вода массой 94 г.

**Молярная концентрация  $C_M$**  показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 литре раствора.

$$C_M = n_{\text{в-ва}} / V = m_{\text{в-ва}} / M_{\text{в-ва}} \cdot V,$$

где  $M_{\text{в-ва}}$  - молярная масса растворенного вещества г/моль.

Молярная концентрация измеряется в моль/л и обозначается "М". Например, 2М NaOH - двухмолярный раствор гидроксида натрия. Один литр такого раствора содержит 2 моль вещества или 80 г  $M_{\text{NaOH}} = 40$  г/моль).

Концентрацию раствора можно выразить количеством молей растворённого вещества в 1000 г растворителя. Такое выражение концентрации называют моляльностью раствора.

**Нормальность** раствора обозначает число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора или число миллиграмм-эквивалентов в одном миллилитре раствора.

$$C_H = m_{\text{в-ва}} / \mathcal{E}_{\text{в-ва}} \cdot V,$$

где  $\mathcal{E}_{\text{в-ва}}$  – эквивалент растворенного вещества г

**Грамм - эквивалентом вещества** называется количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту. Для сложных веществ - это количество вещества, соответствующее прямо или косвенно при химических превращениях 1 грамму водорода или 8 граммам кислорода.

$\mathcal{E}_{\text{основания}} = M_{\text{основания}} / \text{число замещаемых в реакции гидроксильных групп}$

$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{число замещаемых в реакции атомов водорода}$

$\mathcal{E}_{\text{соли}} = M_{\text{соли}} / \text{произведение числа катионов на его заряд}$

Например:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ г}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = M_{\text{Ca(OH)}_2} / 2 = 74 / 2 = 37 \text{ г}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / (2 \cdot 3) = 342 / 6 = 57 \text{ г}$$

**Пример 1.** Вычислите: а) процентную ( $C\%$ ); б) молярную ( $C_M$ ); в) эквивалентную ( $C_H$ ); г) моляльную ( $C_m$ ) концентрации раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , полученного при растворении 18 г кислоты в  $282 \text{ см}^3$  воды, если плотность его  $1,031 \text{ г/см}^3$ . Чему равен титр Т этого раствора?

**Решение.** а) массовая процентная концентрация показывает число граммов (единиц массы) раствора. Так как массу  $282 \text{ см}^3$  воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора  $18 + 282 = 300 \text{ г}$  и , следовательно,

$$300 \quad - \quad 18$$

$$100 \quad - \quad C\% \quad \quad C\% = \frac{100 \cdot 18}{300} = 6\%$$

б) мольно-объемная концентрация или молярность , показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1л раствора. Масса 1л раствора 1031г. Массу кислоты в литре раствора находим из соотношения

$$300 \quad - \quad 18$$

$$1031 \quad - \quad X \quad \quad X = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61,86$$

Молярность раствора получим делением числа граммов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в 1л раствора на мольную массу  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (97,99 г/моль).

$$C_M = 61,86 / 97,99 = 0,63 \text{ М}$$

в) эквивалентная концентрация или нормальность, показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1л раствора. Так как эквивалентная масса

$$H_3PO_4 = \frac{M}{3} = \frac{97,99}{3} = 32,66 \text{ г/моль, то } C_H = 61,86 / 32,66 = 1,89н;$$

г) мольно-массовая концентрация или моляльность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000г растворителя. Массу  $H_3PO_4$  в 1000г растворителя находим из соотношения

$$\begin{array}{rcl} 282 & - & 18 \\ 1000 & - & X \end{array} \quad X = \frac{1000 \cdot 18}{282} = 68,83$$

$$\text{Отсюда } C_m = 68,83 / 97,99 = 0,65m$$

Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 см<sup>3</sup> (мл) раствора. Так как в 1л раствора содержится 61,86 кислоты, то

$$T = 61,86 / 1000 = 0,06186 \text{ г/см}^3$$

Зная нормальность раствора и эквивалентную массу ( $m_э$ ) растворенного вещества, титр легко найти по формуле

$$T = C_H m_э / 1000.$$

**Пример 2.** На нейтрализацию 50 см<sup>3</sup> раствора кислоты израсходовано 25 см<sup>3</sup> 0,5н раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

*Решение.* Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т.е.

$$V_1 / V_2 = C_{H2} / C_{H1} \text{ или } V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}$$

$$50 * C_{H1} = 25 * 0,5, \text{ откуда } C_{H1} = 25 * 0,5 / 50 = 0,25н$$

**Пример 3.** К метиловому спирту массой 32г и плотностью 0,8 г/мл добавили воду до объема 80 мл. Определите объемную долю спирта в растворе.

*Решение.* Рассчитаем объем растворенного вещества:

$$V_{(\text{спирт})} = \frac{m_{(\text{спирт})}}{\rho_{(\text{спирт})}} = \frac{32}{0,8} = 40 \text{ мл}$$

Определяем объемную долю спирта в растворе по соотношению

$$V_{(\text{спирт})} = \frac{V_{(\text{спирт})}}{V_{(\text{р-ра})}} = \frac{40}{80} = 0,5 \text{ или в процентах } 0,5 \cdot 100 = 50\% = 40 \text{ мл}$$

**Пример 4.** Найти массы воды и медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления одного литра раствора, содержащего 8% (масс) безводной соли. Плотность 8% раствора  $\text{CuSO}_4$  равна 1,084 г/мл.

**Решение.** Масса 1 л полученного раствора будет составлять  $1,084 \cdot 1000 = 1084$  г. В этом растворе должно содержаться 8% безводной соли, т.е.  $1084 \cdot 0,08 = 86,7$  г. Массу  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (молярная масса 249,7 г/моль), содержащую 86,7 г безводной соли (молярная масса 159,6 г/моль), найдем из пропорции  $249,7 : 159,6 = X : 86,7$ .

$$X = \frac{249,7 \cdot 159,6}{159,6} = 135,6$$

Необходимая для приготовления раствора масса воды составит  $1084 - 135,6 = 948,4$  г.

**Пример 5.** К 1 л 10% - ного раствора КОН (пл. 1,092 г/ см<sup>3</sup>) прибавили 0,5 л 5% - ного раствора КОН (пл. 1,045 г/ см<sup>3</sup>). Объем смеси довели до 2 л. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

**Решение.** Масса 1 л 10% - ного раствора КОН 1092 г. В этом растворе содержится  $1092 \cdot 10 / 100 = 109,2$  г КОН. Масса 0,5 л 5% - ного раствора  $1045 \cdot 0,5 = 522,5$  г. В этом растворе содержится  $522,5 \cdot 5 / 100 = 26,125$  г КОН.

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержимое КОН составляет  $109,2 + 26,125 = 135,325$  г. Отсюда молярность этого раствора  $C_M = 135,325 / 256,1 = 1,2$  М, где 56,1 г/моль – молярная масса КОН.

**Пример 6.** Какой объем 96% - й кислоты плотностью 1,8 г/см<sup>3</sup> потребуется для приготовления 3 л 0,4 н раствора?

**Решение.** Эквивалентная масса

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{M}{2} = \frac{98,08}{2} = 49,04 \text{ г/моль}$$

Для приготовления 3 л 0,4 н раствора требуется  $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Масса 1 см<sup>3</sup> 96% - ной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится  $1,84 \cdot 96 / 100 = 1,766$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н раствора надо взять  $58,848 : 1,766 = 33,32$  см<sup>3</sup> этой кислоты.

**Закон эквивалентов:** Все вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Иногда удобнее пользоваться другим определением закона эквивалентов: массы (объемы) реагирующих между собой веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов (объемам эквивалентов).

$m_1 / m_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2$  – формула для веществ

$C_{н1} \times V_1 = C_{н2} \times V_2$  – формула для растворов

**Титр** – масса растворенного вещества в 1 мл раствора  $T = m_{в-ва} / V$

**Пример 7.** На нейтрализацию 31 см<sup>3</sup> 0,16 н раствора щелочи требуется 217 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Чему равна нормальность и титр раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

### *Решение*

Дано:

$$V_{щ} = 31 \text{ см}^3$$

$$C_{нщ} = 0,16 \text{ н}$$

$$\underline{V_k = 217 \text{ см}^3}$$

$$C_{нк} = ?$$

титр -?

$$\text{по 3-ну эквивалентов: } C_{нщ} * V_{щ} = C_{нк} * V_k$$

$$C_{нк} = C_{нщ} * V_{щ} / V_k, \text{ отсюда}$$

$$C_{нк} = 0,16 \text{ н} * 31 \text{ см}^3 / 217 \text{ см}^3 = 0,02 \text{ н}$$

$$C_{нк} = m_k / \mathcal{E}_k * V; m_k = C_{нк} * \mathcal{E}_k * V$$

$$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = M_{H_2SO_4} / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}$$

$$m_k = 0,02 * 49 * 1 \text{ л} = 0,98 \text{ г}$$

$$T = m_k / V; T = 0,98 / 1000 \text{ мл} = 0,00098$$

г/мл

Ответ:  $C_{нк} = 0,02 \text{ н}$ ; титр = 0,00098 г/мл

### **Температуры кристаллизации, замерзания и кипения растворов:**

Раствор кипит при более высокой и замерзает при более низкой температуре, чем растворитель. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов прямо пропорционально их молярной концентрации:

$$\Delta t_{\text{кип}}^0 = E C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}}^0 = K C_m,$$

где

$\Delta t_{\text{кип}}^0$  - повышение температуры кипения;

$\Delta t_{\text{зам}}^0$  - понижение температуры замерзания;

**E** - эбуллиоскопическая константа;

**K** - криоскопическая константа;

$C_m$  - моляльная концентрация раствора.

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

где  $m$  - масса растворенного вещества в 1000 г растворителя;

$M$  - молекулярная масса растворенного вещества;

$m_1$  - масса растворителя.

Подставив  $C_m$  в уравнение (I), получим:

$$\Delta t_{\text{кип}}^0 = E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}, \quad \Delta t_{\text{зам}}^0 = K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

Зная  $t_{\text{кип}}^0$  или  $t_{\text{зам}}^0$  можно найти молекулярную массу растворенного вещества ( $M$ ), эбуллиоскопическую ( $E$ ) или криоскопическую ( $K$ ) константы.

**Например.** Определить температуру кипения 10% - го раствора глюкозы в воде.  $E_{H_2O} = 0,52^0$ .

Решение. В 10% - ом растворе глюкозы в 100г раствора содержится 10г глюкозы и 90 г растворителя. Подставив конкретные значения:

$$E_{H_2O} = 0,52^0, \quad m = 10\text{г}; \quad m_1 = 90\text{г}$$

$M_{C_6H_{12}O_6} = 180$  в уравнение (II) , получим

$$t_{\text{кип}}^0 = 0,52 \frac{10 \cdot 1000}{180 \cdot 90} = 0,320^0$$

Вода кипит при  $p = 760$  мм.рт.ст. при  $100^0\text{C}$ , поэтому температура кипения раствора равна  $100 + 0,32 = 100,32^0\text{C}$ .

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

181. К 1 литру раствора с массовой долей  $\text{HCl}$  20 % ( $\rho = 1,100$  г/см<sup>3</sup>) добавили 400 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей  $\text{HCl}$  5 % ( $\rho = 1,024$  г/см<sup>3</sup>). Вычислите массовую долю  $\text{HCl}$  в полученном растворе. *Ответ: 15,93%*
182. Вычислить молярную концентрацию раствора сульфата калия, 20 мл которого содержат 1,74 г этой соли. *Ответ: 0,5 моль/л.*
183. Сколько граммов оксида кальция содержится в 200 мл 0,3 н. раствора? Рассчитать титр раствора. *Ответ: 37 г/моль;  $T = 0,0111$  г/мл.*
184. Вычислить температуры кристаллизации, и кипения раствора с массовой долей сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 5$  %. *Ответ:  $0,06^0\text{C}$ ;  $100,06^0\text{C}$*

185. Рассчитайте, при какой температуре будет кристаллизоваться раствор, содержащий в 200 г бензола, 12 г нафталина? *Ответ: 2,15<sup>0</sup>С.*
186. В каком количестве воды следует растворить 20 г глюкозы, чтобы получить раствор с температурой кипения 100,2 °С? *Ответ: 289 г*
187. При растворении 6,9 г глицерина в 500 г воды температура замерзания понизилась на 0,279 °С. Определите молярную массу глицерина. *Ответ: 92 г/моль*
188. Вычислите: а) процентную ( $C_{\%}$ ); б) молярную ( $C_M$ ); в) эквивалентную ( $C_N$ ); г) моляльную ( $C_m$ ) концентрации раствора  $H_3PO_4$ , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см<sup>3</sup> воды, если плотность его 1,031 г/см<sup>3</sup>. Чему равен титр  $T$  этого раствора? *Ответ:  $C_{\%} = 6\%$ ; б)  $C_M = 0,63 M$ ; в)  $C_N = 1,89 N$ ; г)  $C_m = 0,65 м$ ;  $T = 0,06186 г/см^3$ .*
189. На нейтрализацию 50 см<sup>3</sup> раствора кислоты израсходовано 25 см<sup>3</sup> 0,5 н раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты? *Ответ: 0,25Н*
190. К 1 л 10%-ного раствора КОН ( $\rho = 1,092 г/см^3$ ) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН (пл. 1,045 г/см<sup>3</sup>). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора. *Ответ: 1,2 M*
191. Какой объем 96%-ной кислоты ( $\rho = 1,84 г/см^3$ ) потребуется для приготовления 3 л 0,4 н раствора? *Ответ: 33,32 см<sup>3</sup>*
192. В какой массе воды надо растворить 44,8 л HCl (объем измерен при н. у.), чтобы получить 26 %-й раствор HCl? *Ответ: 207,8 г*
193. Какую массу воды надо прибавить к 3 моль  $K_2SO_4 \cdot 7H_2O$ , чтобы получить 9 %-й раствор  $K_2SO_4$ ? *Ответ: 4900 г*
194. Какой объем 0,3 M раствора  $Na_3(PO_4)_2$  можно приготовить из 250 мл 1,5 н. раствора? *Ответ: 417 мл*
195. Плотность 12 %-го раствора  $Na_2SO_3$  равна 1,08 г/мл. Вычислить моляльность, молярность и эквивалентную концентрацию (нормальность) этого раствора. *Ответ:  $C_m = 1,08 т$ ;  $C_M = 1,03 M$ ;  $C_N = 2,06 N$*
196. Сколько граммов поваренной соли и воды необходимо для приготовления 2 кг 20 % - го раствора? *Ответ: 400 г соли; 1600 г воды*
197. Сколько граммов КОН нужно взять для приготовления 500 мл 0,1M раствора? *Ответ: 2,8 г*

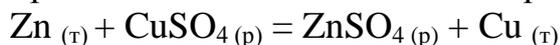
198. Сколько миллилитров 96 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84$  г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 0,5 н. раствора? *Ответ: 13,84 мл*
199. Вычислить температуру замерзания раствора содержащего 54 г глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  в 250г воды. Криоскопическая константа воды равна  $1,86^\circ\text{C}$ . *Ответ:  $-2,23^\circ\text{C}$*
200. К 1л 10%-ного раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho = 1,092\text{г/см}^3$ ) прибавили 0,5л 5%-ного раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho = 1,045\text{г/см}^3$ ). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора. *Ответ: 1,2 М*
201. Из образца горной породы массой 25 г, содержащей минерал аргентит  $\text{Ag}_2\text{S}$ , выделено серебро массой 5,4 г. Определите массовую долю аргентита в образце. *Ответ: 24,8%*
202. Определите простейшую формулу соединения калия с марганцем и кислородом, если массовые доли элементов в этом веществе составляют соответственно 24,7; 34,8 и 40,5%. *Ответ:  $\text{KMnO}_4$ .*
203. Сколько литров 6 н раствора  $\text{NaOH}$  следует добавить к 4,5 литрам 0,8 н раствора  $\text{NaOH}$ , чтобы смешанный раствор оказался двунормальным? *Ответ: 1,35 л*
204. Смешали 247 г 62%-ного и 145 г 18%-ного раствора серной кислоты. Чему равна процентная концентрация полученного раствора? *Ответ: 45,57%*
205. Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 49% раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  плотностью 1,33 г/мл. *Ответ:  $C_m = 0,6 \text{ М}$ ;  $C_n = 2 \text{ Н}$*
206. Какую массу  $\text{NaNO}_3$  нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить 20%-ный раствор? *Ответ: 100 г*
207. Сколько граммов 3% раствора  $\text{MgSO}_4$  можно приготовить, растворив в воде  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ? *Ответ: 16,3 г*
208. Какой объем 10% раствора карбоната натрия ( $\rho = 1,105$  г/мл) требуется для приготовления 5 л 2% раствора ( $\rho = 1,02$  г/мл)? *Ответ: 0,9 л*
209. К 3 л 10% раствора  $\text{HNO}_3$  плотностью 1,054 г/мл прибавили 5 л 2% раствора той же кислоты плотностью 1,009 г/мл. Вычислите процентную и молярную концентрации полученного раствора, объем которого равен 8 л. *Ответ: 5,082%;  $C_M = 0,83 \text{ М}$*
210. Какая масса  $\text{HNO}_3$  содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось  $35 \text{ см}^3$  0,4 н раствора  $\text{NaOH}$ ? Каков титр раствора  $\text{NaOH}$ ? *Ответ: 0,882 г;  $T_{\text{NaOH}} = 0,016 \text{ г/мл}$*

## РАЗДЕЛ 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.

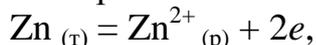
**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)** – это такие химические реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется.

Наличие атомов, у которых в ходе реакции изменяется степень окисления - характерный признак ОВР.

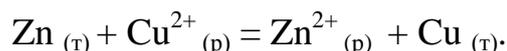
Протекание химических реакций в целом обусловлено обменом частицами между реагирующими веществами. Часто обмен сопровождается переходом электронов от одной частицы к другой. Так, при вытеснении цинком меди в растворе сульфата меди (II)



электроны от атомов цинка переходят к ионам меди:



или суммарно:



Процесс потери электронов частицей называют *окислением*, а процесс приобретения электронов – *восстановлением*. Окисление и восстановление протекают одновременно, поэтому взаимодействия, сопровождающиеся переходом электронов от одних частиц к другим, называют *окислительно-восстановительными реакциями*.

Для удобства описания окислительно-восстановительных реакций используют понятие *степени окисления (n)* – формальный заряд, который можно приписать атому, входящему в состав какой-либо частицы (молекулы, иона), исходя из предположения о чисто ионном характере связи в данной частице (частица состоит из ионизированных атомов). Следует помнить, что величина n выражается не в кулонах, а в количестве отданных (принятых) электронов. Заряд одного электрона равен –  $1.60218 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Протекание окислительно-восстановительных реакций сопровождается изменением степеней окисления элементов участвующих в реакции веществ. При восстановлении степень окисления элемента уменьшается, при окислении – увеличивается. Вещество, в состав которого входит элемент, понижающий степень окисления, называют *окислителем*, вещество, в состав которого входит элемент, повышающий степень окисления, называют *восстановителем*.

*Степень окисления* элемента в соединении определяют в соответствии со следующими правилами:

1. степень окисления элемента в простом веществе равна нулю;
2. алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в молекуле равна нулю;
3. алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в сложном ионе, а также степень окисления элемента в простом одноатомном ионе равна заряду иона;
4. отрицательную степень окисления проявляют в соединении атомы элемента, имеющего наибольшую электроотрицательность;
5. максимально возможная (положительная) степень окисления элемента соответствует номеру группы, в которой расположен элемент в Периодической таблице Д.И. Менделеева.
6. В соединениях с ионным и ковалентно-полярным характером связи более электроотрицательным атомам соответствует более низкая степень окисления
7. В бинарных ионных соединениях, атомы неметалла, как правило, проявляют минимальные степени окисления
8. Постоянную степень окисленности в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), металлы главной подгруппы II группы (+2)
9. При определении степени окисления предпочтение отдают элементу, который располагается в таблице выше. Например, в  $\text{CaO}_2$ :  $n(\text{Ca}) = +2$ ,  $n(\text{O}) = -1$
10. степень окисленности кислорода в соединениях равна  $-2$ , за исключением пероксидов ( $-1$ ) и фторида кислорода  $\text{OF}_2$  ( $+2$ ).
11. водород проявляет степень окисленности  $+1$  во всех соединениях, кроме гидридов металлов ( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  и т.п.), где степень окисленности равна  $-1$ ;

Ряд элементов в соединениях проявляют постоянную степень окисления, что используют при определении степеней окисления других элементов:

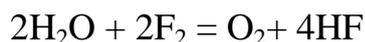
- 1) фтор, имеющий наивысшую среди элементов электроотрицательность, во всех соединениях имеет степень окисления  $-1$ ;
- 2) водород в соединениях проявляет степень окисления  $+1$ , кроме гидридов металлов ( $-1$ );
- 3) металлы IA подгруппы во всех соединениях имеют степень окисления  $+1$ ; 4) металлы IIА подгруппы, а также цинк и кадмий во всех соединениях имеют степень окисления  $+2$ ;
- 4) степень окисления алюминия в соединениях  $+3$ ;

5) степень окисления кислорода в соединениях равна  $-2$ , за исключением соединений, в которых кислород присутствует в виде молекулярных ионов:  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_3^-$ , а также фторидов  $O_xF_2$ .

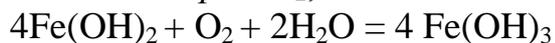
Степени окисления атомов элементов в соединении записывают над символом данного элемента, указывая вначале знак степени окисления, а затем ее численное значение, например,  $K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-2}$ , в отличие от заряда иона, который записывают справа, вначале указывая зарядовое число, а затем знак:  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ .

Окислительно-восстановительные свойства атомов различных элементов проявляются в зависимости от многих факторов, важнейшие из которых – электронное строение элемента, его степень окисления в веществе, характер свойств других участников реакции. Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей максимальной (положительной) степени окисления, например,  $K^{+7}MnO_4$ ,  $K_2^{+6}Cr_2O_7$ ,  $HN^{+5}O_3$ ,  $Pb^{+4}O_2$ , могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей. Соединения, содержащие элементы в их минимальной степени окисления, например,  $NH_3^{-3}$ ,  $H_2S^{-2}$ ,  $HI^{-1}$ , могут только окисляться и выступать в качестве восстановителей. Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, например  $HN^{+3}O_2$ ,  $H_2O_2^{-1}$ ,  $S^0$ ,  $I_2^0$ ,  $Cr^{+3}Cl_3$ ,  $Mn^{+4}O_2$ , обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*. В зависимости от партнера по реакции такие вещества способны и принимать, и отдавать электроны. Состав продуктов восстановления и окисления также зависит от многих факторов, в том числе среды, в которой протекает химическая реакция, концентрации реагентов, активности партнера по окислительно-восстановительному процессу. Чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо знать, как изменяются степени окисления элементов и в какие другие соединения переходят окислитель и восстановитель.

**Важнейшие окислители.** Галогены, восстанавливаясь, приобретают степень окисления  $-1$ , причем от фтора к йоду их окислительные свойства ослабевают ( $F_2$  имеет ограниченное применение вследствие высокой агрессивности):



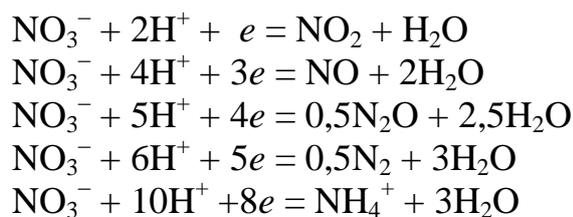
Кислород  $O_2$ , восстанавливаясь, приобретает степень окисления  $-2$ :



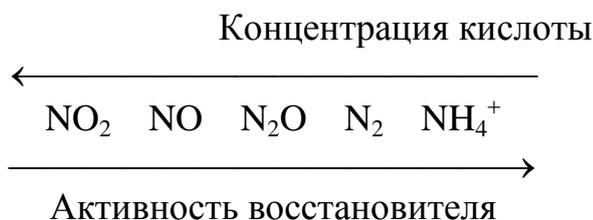
Азотная кислота  $HNO_3$  проявляет окислительные свойства за счет азота в степени окисления  $+5$ :



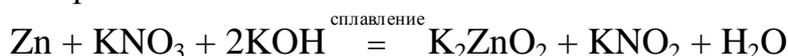
При этом возможно образование различных продуктов восстановления:



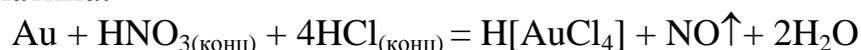
Глубина восстановления азота зависит от концентрации кислоты, а также от активности восстановителя:



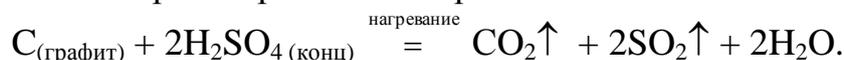
Соли азотной кислоты (*нитраты*) могут восстанавливаться в кислотной, а при взаимодействии с активными металлами и в щелочной средах, а также в расплавах:



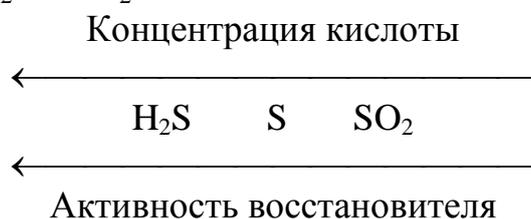
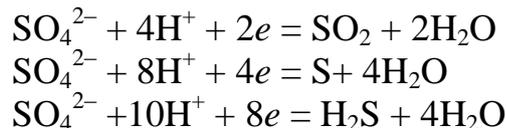
*Царская водка* – смесь концентрированных азотной и соляной кислот, смешанных в соотношении 1:3 по объему. Название этой смеси связано с тем, что она растворяет даже такие благородные металлы как золото и платина:



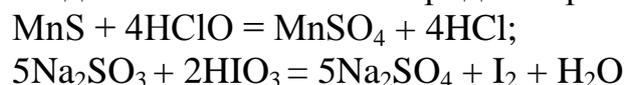
*Серная кислота* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> проявляет окислительные свойства в концентрированном растворе за счет серы в степени окисления +6:



Состав продуктов восстановления определяется главным образом активностью восстановителя и концентрацией кислоты:

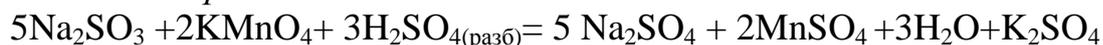


*Кислородсодержащие кислоты галогенов* и их соли часто используются как окислители, хотя многие из них проявляют двойственный характер. Как правило, продуктами восстановления этих соединений являются хлориды и бромиды, а также йод:



*Перманганат калия*  $\text{KMnO}_4$  проявляет окислительные свойства за счет марганца в степени окисления +7. В зависимости от среды, в которой протекает реакция, он восстанавливается до разных продуктов: в кислотной среде – до солей марганца (II), в нейтральной – до оксида марганца (IV) в гидратной форме  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , в щелочной – до манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ :

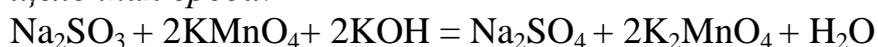
*кислотная среда:*



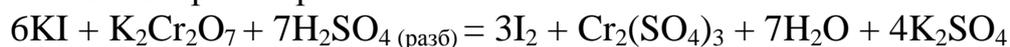
*нейтральная среда:*



*щелочная среда:*



*Дихромат калия*  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в состав молекулы которого входит хром в степени окисления +6, является сильным окислителем при спекании и в кислотном растворе:



проявляет окислительные свойства и в нейтральной среде:

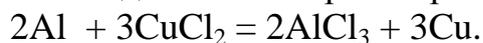


Среди ионов окислительные свойства проявляют ион водорода  $\text{H}^+$  и ионы металлов в высшей степени окисления. *Ион водорода*  $\text{H}^+$  выступает как окислитель при взаимодействии активных металлов с разбавленными растворами кислот (за исключением  $\text{HNO}_3$ ):  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$

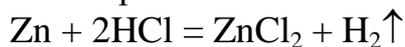
*Ионы металлов* в относительно высокой степени окисления, такие, как  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , восстанавливаясь, превращаются в ионы более низкой степени окисления:



или выделяются из растворов их солей в виде металлов:

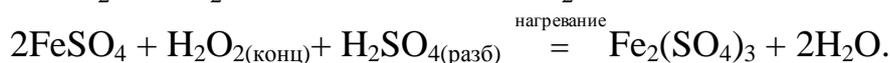
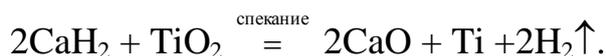


**Важнейшие восстановители.** К типичным восстановителям среди простых веществ относятся активные металлы, такие как щелочные и щелочно-земельные металлы, цинк, алюминий, железо и др., а также некоторые неметаллы (водород, углерод, фосфор, кремний):



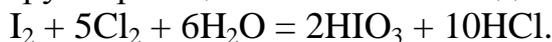
Восстановительными функциями обладают бескислородные анионы, такие как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}^-$ , и катионы металлов в низшей степени окисления:



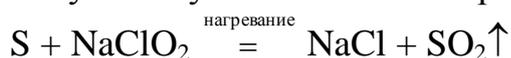


**Окислительно-восстановительная двойственность. Среди простых веществ окислительно-восстановительная двойственность характерна для элементов VIIA, VIA и VA подгрупп, которые могут как повышать, так и понижать свою степень окисления.**

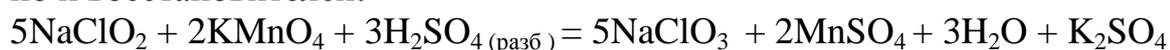
Часто используемые как окислители, галогены под действием более сильных окислителей проявляют восстановительные свойства (за исключением фтора). Их окислительные способности уменьшаются, а восстановительные способности увеличиваются от  $\text{Cl}_2$  к  $\text{I}_2$ . Эту особенность иллюстрирует реакция окисления йода хлором в водном растворе:



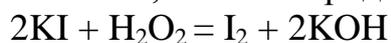
*Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли*, в состав молекул которых входит галоген в промежуточной степени окисления, могут выступать не только в роли окислителей:



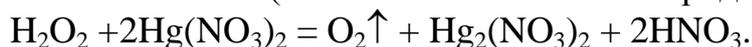
но и восстановителей:



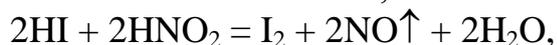
*Пероксид водорода*, содержащий кислород в степени окисления  $-1$ , в присутствии типичных восстановителей проявляет окислительные свойства, т.к. кислород может понижать свою степень окисления до  $-2$ :



а при взаимодействии с сильными окислителями проявляет свойства восстановителя (степень окисления кислорода возрастает до 0):



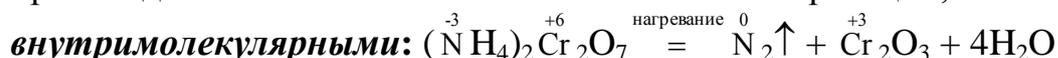
*Азотистая кислота и нитриты*, в состав которых входит азот в степени окисления  $+3$ , также могут выступать как в роли окислителей:



так и в роли восстановителей:  $2\text{NaNO}_{2(\text{разб, гор})} + \text{O}_2 = 2\text{NaNO}_3.$

**Классификация.** Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

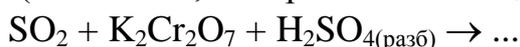
1. Если окислитель и восстановитель – разные вещества, то такие реакции относят к **межмолекулярным**. Примерами таких процессов служат все рассмотренные ранее реакции.
2. При термическом разложении сложных соединений, в состав которых входят окислитель и восстановитель в виде атомов разных элементов, происходят окислительно-восстановительные реакции, называемые



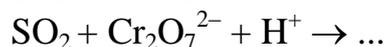
3. Реакции **диспропорционирования** могут происходить, если соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, попадают в условия, где они оказываются неустойчивыми (например, при повышенной температуре). Степень окисления этого элемента и повышается и понижается:  $2\text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} \overset{0}{\text{O}}_2\uparrow + 2\text{H}_2\overset{-2}{\text{O}}$
4. Реакции **контрпропорционирования** – это процессы взаимодействия окислителя и восстановителя, в состав которых входит один и тот же элемент в разных степенях окисления. В результате продуктом окисления и продуктом восстановления является вещество с промежуточной степенью окисления атомов данного элемента:  $\text{Na}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\overset{-2}{\text{S}} + 6\text{HCl} = 3\overset{0}{\text{S}} + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
5. Существуют также реакции смешанного типа. Например, к внутримолекулярной реакции контрпропорционирования относится реакция разложения нитрата аммония:  $\overset{-3}{\text{N}}\overset{+5}{\text{H}}_4\overset{+1}{\text{N}}\text{O}_3 \xrightarrow{\text{нагревание}} \overset{+1}{\text{N}}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

**Составление уравнений.** Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций наиболее часто используют метод электронно-ионных полуреакций и метод электронного баланса. *Метод электронно-ионных полуреакций* применяют при составлении уравнений реакций, протекающих в водном растворе, а также реакций с участием веществ, в которых трудно определить степени окисления элементов (например, KNCS, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). Согласно этому методу выделяют следующие главные этапы составления уравнения реакций:

1. Записывают общую молекулярную схему процесса с указанием восстановителя, окислителя и среды, в которой протекает реакция (кислотная, нейтральная или щелочная). Например:



2. Учитывая диссоциацию электролитов в водном растворе, данную схему представляют в виде молекулярно-ионного взаимодействия. Ионы, степени окисления атомов которых не изменяются, в схеме не указывают, за исключением ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>:



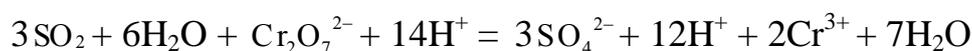
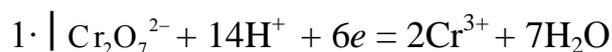
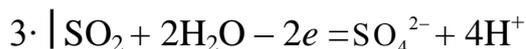
3. Определяют степени окисления восстановителя и окислителя, а также продуктов их взаимодействия:

Окисление восстановителя	Восстановление окислителя
$\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2 \rightarrow \overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4^{2-}$	$\overset{+6}{\text{Cr}}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$

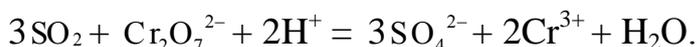
4. Записывают материальный баланс полуреакции окисления и восстановления:

Окисление восстановителя	Восстановление окислителя
$\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O - 2e = \overset{+6}{S}O_4^{2-} + 4H^+$	$\overset{+6}{Cr}_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

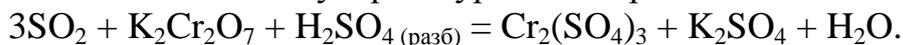
5. Суммируют полуреакции, учитывая принцип равенства отданных и принятых электронов:



и, сокращая одноименные частицы, получают общее ионно-молекулярное уравнение:



6. Добавляют ионы, не участвовавшие в процессе окисления-восстановления, уравнивают их количества слева и справа, и записывают молекулярное уравнение реакции:



При составлении материального баланса полуреакций окисления и восстановления, когда изменяется число атомов кислорода, входящих в состав частиц окислителя и восстановителя, следует учитывать, что в водных растворах связывание или присоединение кислорода происходит с участием молекул воды и ионов среды.

В процессе окисления на один атом кислорода, присоединяющийся к частице восстановителя, в кислотной и нейтральной средах расходуется одна молекула воды и образуются два иона  $H^+$ ; в щелочной среде расходуются два гидроксид-иона  $OH^-$  и образуется одна молекула воды (табл.8.1).

Таблица 8.1.

Присоединение атомов кислорода к восстановителю в процессе окисления

Среда	Частицы, участвующие в присоединении одного атома кислорода	Образующиеся частицы	Примеры полуреакций окисления
Кислотная, нейтральная	$H_2O$	$2H^+$	$SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$ $SO_2 + 2H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 4H^+$
Щелочная	$2OH^-$	$H_2O$	$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SO_4^{2-} + H_2O$ $SO_2 + 4OH^- - 2e = SO_4^{2-} + 2H_2O$

В процессе восстановления для связывания одного атома кислорода частицы окислителя в кислотной среде расходуются два иона  $H^+$  и образуется одна молекула воды; в нейтральной и щелочной средах расходуется одна молекула  $H_2O$  и образуются два иона  $OH^-$  (табл.1.2).

Таблица 8.2. Связывание атомов кислорода окислителя в процессе восстановления

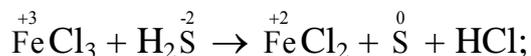
Среда	Частицы, участвующие в связывании одного атома кислорода	Образующиеся частицы	Примеры полуреакций восстановления
Кислая	$2H^+$	$H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$
Нейтральная, щелочная	$H_2O$	$2OH^-$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$ $MnO_4^- + 3H_2O + 3e = MnO(OH)_2 + 4OH^-$

**Метод электронного баланса** обычно используют для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газами, твердыми веществами и в расплавах. Последовательность операций следующая:

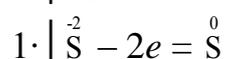
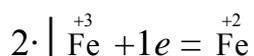
1. Записывают формулы реагентов и продуктов реакции в молекулярном виде:



2. Определяют степени окисления атомов, меняющих ее в процессе реакции:

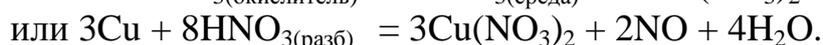
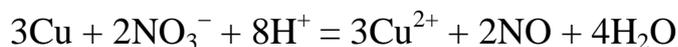
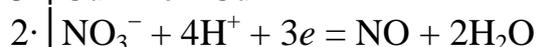
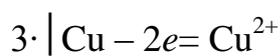
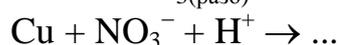


3. По изменению степеней окисления устанавливают число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем, и составляют электронный баланс с учетом принципа равенства числа отдаваемых и принимаемых электронов:

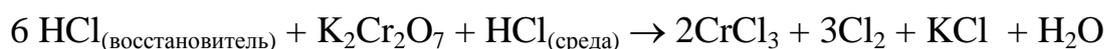
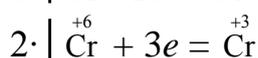
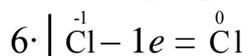
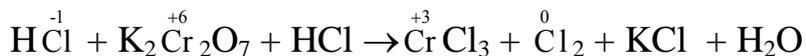


4. Множители электронного баланса записывают в уравнение окислительно-восстановительной реакции как основные стехиометрические коэффициенты:  $2FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + S + HCl$

5. Подбирают стехиометрические коэффициенты остальных участников реакции:  $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + \text{S} + 2\text{HCl}$ .
6. При составлении уравнений следует учитывать, что окислитель (или восстановитель) могут расходоваться не только в основной окислительно-восстановительной реакции, но и при связывании образующихся продуктов реакции, т.е. выступать в роли среды и солеобразователя. Примером, когда роль среды играет окислитель, служит реакция окисления металла в азотной кислоте, составленная методом электронно-ионных полуреакций:



Примером, когда восстановитель является средой, в которой протекает реакция, служит реакция окисления соляной кислоты дихроматом калия, составленная методом электронного баланса:



При расчете количественных, массовых и объемных соотношений участников окислительно-восстановительных реакций, используют основные стехиометрические законы химии, и, в частности, закон эквивалентов, учитывая, что *число эквивалентности* окислителя равно числу электронов, которые принимает одна формульная единица окислителя, а *число эквивалентности* восстановителя равно числу электронов, которые отдает одна формульная единица восстановителя.

Окисление-восстановление – это единый взаимосвязанный процесс. Атом элемента в своей высшей степени окисленности не может ее повысить (отдавать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в

своей низшей степени окисленности не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисленности, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например:

$N^{5+}(HNO_3)$  проявляет только окислительные свойства;

$N^{4+}(NO_2)$  проявляет окислительные и восстановительные свойства;

$N^{3+}(HNO_2)$  проявляет окислительные и восстановительные свойства;

$N^{2+}(NO)$  проявляет окислительные и восстановительные свойства;

$N^{1+}(N_2O)$  проявляет окислительные и восстановительные свойства;

$N^0(N_2)$  проявляет окислительные и восстановительные свойства;

$N^{1-}(NH_2OH)$  проявляет окислительные и восстановительные свойства;

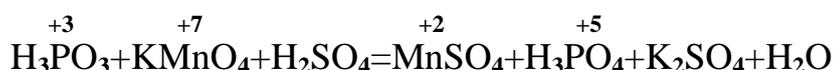
$N^{2-}(N_2H_2)$  проявляет окислительные и восстановительные свойства;

$N^{3-}(NH_3)$  проявляет только восстановительные свойства.

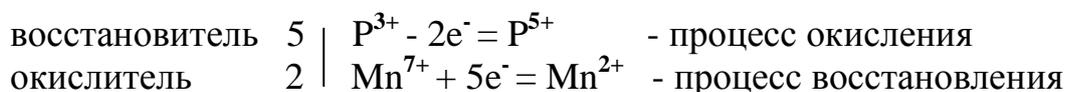
**Пример 1.** Исходя из степени окисленности (n) азота, серы и марганца в соединениях  $NH_3$   $HNO_2$   $HNO_3$   $H_2S$   $H_2SO_3$   $H_2SO_4$   $MnO_2$   $KMnO_4$ , определите какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями, и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

**Решение.** Степень окисленности для азота в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), +3 (промежуточная), +5 (высшая); n для серы соответственно равна -2 (низшая), +4 (промежуточная), +6 (высшая); n для марганца соответственно равна +4 (промежуточная), +7 (высшая). Отсюда:  $NH_3$ ,  $H_2S$  – только восстановители;  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$  – только окислители;  $HNO_2$ ,  $H_2SO_3$ ,  $MnO_2$  – окислители и восстановители.

**Пример 2.** Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции идущей по схеме



**Решение.** Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяет свою степень окисленности восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях:



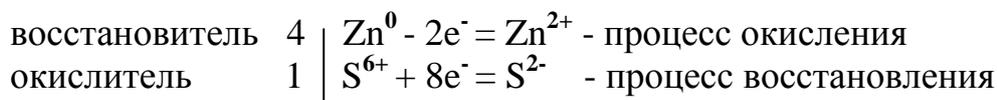
Общее число электронов отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя. Коэффициент перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисленности, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид:



**Пример 3.** Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

**Решение.** Цинк, как и любой металл, проявляет только восстановительные свойства.

В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что приобретает минимальную степень окисленности. Минимальная степень окисленности серы как элемента VI группы равна -2. Цинк как металл II группы имеет постоянную степень окисленности +2. Поэтому электронные уравнения будут иметь вид:

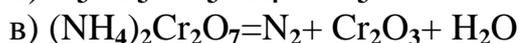
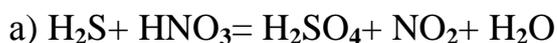


Составляем уравнение реакции:

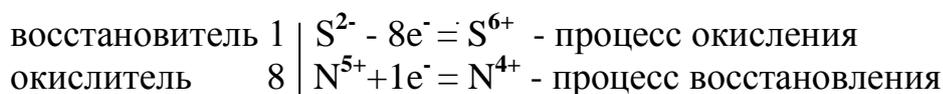


Перед  $\text{H}_2\text{SO}_4$  стоит коэффициент 5, а не 1, так как четыре молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  идут на связывание четырех ионов  $\text{Zn}^{2+}$ .

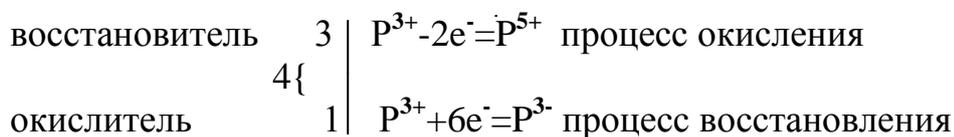
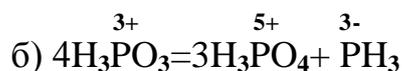
**Пример 5.** Определите типы окислительно-восстановительных реакций для следующих процессов:



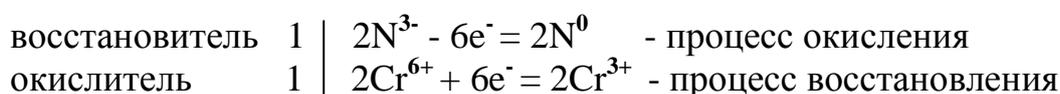
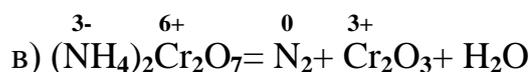
**Решение.**



В этой реакции взаимодействуют два вещества, одно из которых служит восстановителем, а другое – окислителем. Такие реакции относятся к реакциям *межмолекулярного окисления-восстановления*.



В этой реакции исходное вещество проявляет функции как окислителя, так и восстановителя. Такие реакции являются реакциями *самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)*.



В этой реакции и окислитель, и восстановитель входят в состав одного и того же вещества. Реакции такого типа называются реакциями *внутримолекулярного окисления-восстановления*.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

211. Какие из приведенных реакций являются окислительно-восстановительными? Укажите для каждой из них окислитель и восстановитель. а)  $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ ; б)  $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ ; в)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{KNO}_3$ ; г)  $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$
212. Какой процесс окисления или восстановления происходит при следующих превращениях:  $\overset{-1}{\text{Cl}} \rightarrow \overset{+5}{\text{Cl}}$ ;  $\overset{0}{\text{S}} \rightarrow \overset{+6}{\text{S}}$ ;  $\overset{+5}{\text{N}} \rightarrow \overset{+2}{\text{N}}$ ;  $\overset{+4}{\text{Cr}} \rightarrow \overset{+6}{\text{Cr}}$ ;  $\overset{-3}{\text{As}} \rightarrow \overset{0}{\text{As}}$ ;  $\overset{+3}{\text{Fe}} \rightarrow \overset{+2}{\text{Fe}}$ ?
213. Реакция выражается схемами: а)  $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$ ; б)  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 + \text{KOH}$ . Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.
214. Диоксид азота при растворении в воде образует смесь двух кислот. Напишите уравнение реакции и составьте уравнения электронного баланса.
215. Рассмотрите восстановительную способность щелочных металлов на примере взаимодействия лития с кислородом, водородом, хлором, серой, азотом, углеродом и водой.

216. Почему пероксид водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений напишите реакции взаимодействия пероксида водорода с диоксидом свинца в азотнокислой среде, с сульфидом свинца в нейтральной среде.
217. Допишите уравнения реакций: а)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ ; б)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ; в)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ ; г)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ; д)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ . Окислителем или восстановителем является пероксид натрия в этих реакциях?
218. Напишите реакции получения нитрида и гидроксида бария и разложения их водой. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.
219. Почему хлор способен к реакциям самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования)? На основании электронных уравнений напишите реакцию растворения хлора в едком натре.
220. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции взаимодействия серы с азотной кислотой, учитывая, что сера окисляется максимально, а азот восстанавливается минимально.
221. Напишите формулы и назовите оксиды азота, укажите степени окисления азота в каждом из них. Какой из этих оксидов более сильный окислитель? На основании электронных уравнений закончите уравнение реакции, учитывая, что азот приобретает минимальную степень окисления:  $\text{KNO}_2 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{KAlO}_2 + \dots$
222. Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Составьте формулы оксидов марганца, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов марганца при переходе от низшей к высшей степени окисления? Составьте уравнения реакций взаимодействия оксида марганца (II) с серной кислотой и оксида марганца(III) с гидроксидом калия.
223. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций растворения золота в царской водке и взаимодействия вольфрама с хлором. Золото окисляется до степени окисления (+3), а вольфрам – до максимальной.
224. Через подкисленный серной кислотой раствор дихромата калия пропустили газообразный сероводород. Через некоторое время оранжевая окраска перешла в зеленую и одновременно жидкость стала мутной. Составьте молекулярное и электронное уравнения происходящей реакции, учитывая минимальное окисление сероводорода.
225. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в следующем уравнении:  $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ .

226. Составить уравнение реакции сульфида мышьяка (III)  $As_2S_3$  с концентрированной азотной кислотой по схеме:  
 $As_2S_3 + NO_3^- \rightarrow AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + NO_2 + H_2O$ .
227. Сколько граммов  $FeSO_4$  можно окислить в присутствии  $H_2SO_4$  с помощью 100 мл 0,25 н. раствора  $K_2CrO_4$ ?
228. Соединения меди, серебра и золота хорошие окислители. Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций:  
 а)  $CuO + NH_4Cl \rightarrow N_2 + \dots$ ; б)  $Ag_2O + Cr(OH)_3 + NaOH \rightarrow \dots$ ;  
 в)  $Au_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow \dots$ .
229. Подберите коэффициенты методом электронно-ионного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции:  
 $KMnO_4 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow MnSO_4 + H_2O + Na_2SO_4 + \dots$
230. Подберите коэффициенты методом электронно-ионного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции:  
 $Na_2SO_3 + KOH + KMnO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + K_2MnO_4$
231. Подберите коэффициенты в уравнении реакции, протекающей в нейтральной среде:  $KMnO_4 + H_2O + Na_2SO_3 \rightarrow MnO_{2(T)} + Na_2SO_4 + \dots$
232. Подберите коэффициенты в уравнении реакции, протекающей в слабокислотной среде:  $KMnO_4 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow MnO_{2(T)} + H_2O + Na_2SO_4 + \dots$
233. Напишите уравнение реакции окисления дисульфида железа (II) концентрированной азотной кислотой. Составьте: схемы электронного и электронно-ионного баланса.
234. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:  
 а)  $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow X + \dots$ ; б)  $X + KOH \rightarrow \dots$
235. Могут ли проходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а)  $H_2S$  и  $HI$ ; б)  $H_2S$  и  $H_2SO_3$ ; в)  $H_2SO_3$  и  $HClO_4$ ?
236. Определите типы окислительно-восстановительных реакций для следующих процессов: а)  $H_2S + HNO_3 = H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$ ; б)  $H_3PO_3 = H_3PO_4 + PH_3$ ; в)  $(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + H_2O$
237. Какие из указанных ниже соединений могут проявлять только окислительные свойства:  $CrSO_4$ ;  $K_2CrO_4$ ;  $NaCrO_2$ . Ответ обосновать.
238. Укажите, какие из приведенных процессов являются процессами окисления: а)  $SO_2 \rightarrow S^{2-}$ ; б)  $ClO^- \rightarrow Cl^-$ ; в)  $CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$
239. Укажите, какие из реакций являются окислительно-восстановительными: а)  $2Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$ ; б)  $Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$ ; в)  $Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$ .  
 Ответ обосновать.
240. Уравняйте методом электронного баланса уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите количество молекул окислителя:  
 $Na_2MoO_4 + HCl + Al \rightarrow MoCl_2 + AlCl_3 + NaCl + H_2O$

## РАЗДЕЛ 9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.

**Гидролиз солей** – это химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к образованию слабого электролита. При реакции гидролиза происходит разложение веществ водой приводящее к обменному взаимодействию ионов соли с молекулами воды, в результате которого изменяется характер среды (соотношение между ионами водорода и гидроксидом в растворе).

**Водородный показатель (рН):** В воде всегда присутствует немного катионов водорода и гидроксидионов, которые образуются в результате обратимой диссоциации:



В 1 л чистой воды при комнатной температуре содержится  $1 \cdot 10^{-7}$  моль катионов водорода и  $1 \cdot 10^{-7}$  моль гидроксидионов. Поскольку оперировать числами такого порядка неудобно, для количественной характеристики кислотности среды используют так называемый водородный показатель рН. Каждое значение рН отвечает определенному содержанию катионов водорода 1 л раствора. В чистой воде и в нейтральных растворах, где в 1 л содержится  $1 \cdot 10^{-7}$  моль катионов водорода, значение рН равно 7. В растворах кислот содержание катионов водорода увеличивается, а содержание гидроксидионов уменьшается, в растворах щелочей наблюдается обратная картина. В соответствии с этим меняется и значение водородного показателя (рН).

Кислоты, попадая в воду, диссоциируют, и содержание катионов водорода в расчете на 1 л раствора становится больше  $1 \cdot 10^{-7}$  моль. Сильные кислоты в водной среде диссоциируют необратимо. Например, хлороводородная кислота полностью превращается в катионы водорода  $\text{H}^+$  и хлоридные анионы  $\text{Cl}^-$ :



Если в 1 л водного раствора содержится  $1 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{HCl}$ , то катионов водорода  $\text{H}^+$  в этом объеме тоже  $1 \cdot 10^{-2}$  моль. Значение водородного показателя (рН) для этого раствора оказывается равным 2. Когда в том же объеме раствора содержится  $1 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{HCl}$ , то катионов  $\text{H}^+$  становится уже  $1 \cdot 10^{-3}$  моль (рН = 3), если хлороводородной кислоты  $1 \cdot 10^{-4}$  моль, то содержание  $\text{H}^+$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  моль (рН = 4), и т.д.

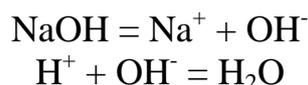
Диссоциация слабых кислот, например угольной, протекает обратимо:



Далеко не все присутствующие в растворе молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$  превращаются в катионы  $\text{H}^+$  и анионы  $\text{HCO}_3^-$ . Тем не менее катионов  $\text{H}^+$  в растворах таких кислот больше, чем в чистой воде (например,  $1 \cdot 10^{-5}$  или  $1 \cdot 10^{-6}$  моль в каждом литре раствора). Таким образом, в растворах кислот катионов водорода в 1 л раствора содержится всегда больше, чем  $1 \cdot 10^{-7}$ , а рН оказывается меньше 7. Водородный показатель рН, меньший 7, отвечает кислотной среде раствора.

Если рН находится в интервале 5-7, то среда раствора считается слабокислотной, если рН меньше 5, то сильнокислотной: чем сильнее кислота, тем ниже значение рН.

В результате диссоциации оснований в водном растворе появляются гидроксидионы, которые связывают катионы водорода, присутствующие в чистой воде, и уменьшают их количество в щелочном растворе:



Растворение в 1 л воды  $1 \cdot 10^{-2}$  моль сильного основания – гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  приводит к появлению  $1 \cdot 10^{-2}$  моль гидроксидионов. Содержание катионов водорода в полученном растворе оказывается равным  $1 \cdot 10^{-12}$  моль, а рН принимает значение 12. Если в 1 л воды растворить  $1 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{NaOH}$ , то гидроксидионов получится  $1 \cdot 10^{-3}$  моль ( $1 \cdot 10^{-11}$  моль катионов  $\text{H}^+$ , рН = 11).

Растворение в том же объеме  $1 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{NaOH}$  даст  $1 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{OH}^-$  ( $1 \cdot 10^{-10}$  моль катионов  $\text{H}^+$ , рН = 10), и т.д. Таким образом, в растворах оснований содержание катионов водорода всегда меньше  $1 \cdot 10^{-7}$  моль в 1 л, а водородный показатель (рН) - больше 7. Среда в таких растворах щелочная.

Для растворов сильных оснований, диссоциация которых идет необратимо, значение рН будет существенно выше 7. Диссоциация слабых оснований, например, гидрата аммиака, протекает лишь частично, гидроксидионов в этом случае образуется меньше, и рН не столь заметно превышает значение, характерное для нейтральной среды. Раствор считается слабощелочным при рН от 7 до 9 и сильнощелочным при рН выше 9.

Значения водородного показателя (рН) водных растворов распространенных веществ обычно находятся в интервале от 1 до 13.

Приближенно оценить рН растворов можно с помощью кислотно-основных индикаторов. Для более точного измерения водородного показателя используют приборы рН-метры.

**Реакция гидролиза** – это реакция обратная реакции нейтрализации. При этом имеет место смещение равновесия диссоциации воды  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$  вследствие связывания одного из (или обоих) ионов воды ионами растворенного вещества с образованием малодиссоциированного или труднорастворимого продукта.

При составлении ионно-молекулярного уравнения реакции гидролиза необходимо:

- а) записать уравнение диссоциации соли;
- б) определить природу катиона и аниона;
- в) записать ионно-молекулярное уравнение реакции, учитывая баланс электрических зарядов и что вода – слабый электролит ( $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ ).

Гидролиз протекает обратимо, ступенчато, продукты гидролиза солей, как правило, определяются первой ступенью. Если рассматривать соль как продукт нейтрализации основания кислотой, то можно разделить соли на четыре группы, для каждой из которых гидролиз будет протекать по-своему.

1. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой
2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой
3. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой
4. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой

**Сильные основания** образуют щелочные металлы – это металлы 1 группы, главной подгруппы и щелочно-земельные металлы – это металлы 2 группы, главной подгруппы, начиная с Са.

**Сильные кислоты** – это кислоты, которые практически полностью диссоциируют при попадании в воду. Сильные бескислородные кислоты образуют только галогены (за исключением F (фтора)). Это HCl, HBr, HI. Сильные кислородосодержащие кислоты – это  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$

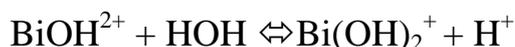
1. Соли, образованные **слабым основанием и сильной кислотой** ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  и т.д.) подвергаются ступенчатому гидролизу, при котором накапливаются катионы  $\text{H}^+$ .



Гидролиз этой соли протекает по катиону, запишем сокращенное ионное уравнение гидролиза, помня, что гидролиз протекает обратимо (равновесие смещено в сторону обратной реакции) и ступенчато (к исходному иону присоединяется только один гидроксильный ион):



На первой ступени образуется основная соль – нитрат гидроксовисмута



На второй ступени образуется основная соль – нитрат дигидроксовисмута



В результате гидролиза образуется гидроксид висмута слабый электролит, катион  $\text{H}^+$ . Раствор приобретает кислую среду, pH раствора  $< 7$

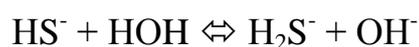
В холодных и умеренно концентрированных растворах солей гидролиз протекает по первой ступени. При повышении температуры и разбавлении растворов гидролиз усиливается, равновесие смещается в сторону прямой реакции, и тогда могут протекать и вторые ступени гидролиза.

2. Соли, образованные **сильным основанием и слабой кислотой** ( $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и т.д.) подвергаются ступенчатому гидролизу, при котором накапливаются гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ .



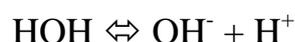
Гидролиз протекает за счет взаимодействия ионов  $\text{S}^-$  с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Запишем сокращенное ионное уравнение реакции гидролиза, помня, что гидролиз протекает обратимо (при этом равновесие смещено в сторону

обратной реакции) и ступенчато (к исходному иону присоединяется только один ион водорода):



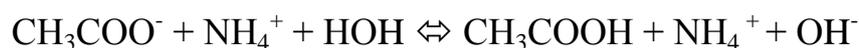
В результате гидролиза образуется слабый электролит гидроксидион  $OH^-$ , и другие ионы. Раствор приобретает щелочную среду,  $pH$  раствора  $> 7$

3. Соли, образованные *сильным основанием и сильной кислотой* (KBr, NaCl,  $NaNO_3$  и т.д.), не гидролизуются, т.е. не взаимодействуют с ионами воды.



В этом случае слабый электролит не образуется. **Реакция среды остается нейтральной,  $pH$  раствора = 7**

4. Соль, образованная *слабым основанием и слабой кислотой* ( $CH_3COONH_4$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $Al_2S_3$ ). Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, гидролизуются одновременно и по катиону, и по аниону с образованием слабого основания и слабой кислоты. Характер среды в таких растворах будет зависеть от свойств образующихся слабых электролитов.



В результате образуется малодиссоциирующие основание и кислота.  $pH$  растворов таких солей зависит от относительной силы кислоты и основания, т.е. реакция среды может быть либо слабокислой (если основание образовавшееся в результате гидролиза окажется более слабым,

чем кислота), либо слабощелочной (если основание образовавшееся в результате гидролиза окажется более сильным, чем кислота), либо нейтральной (если образующееся кислота и основание имеют одинаковую силу). Мерой силы кислоты и основания является константа диссоциации соответствующего реактива.

Для того чтобы определить характер среды, необходимо сопоставить константы диссоциации слабой кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) и слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ). Из сравнения констант диссоциации кислоты и основания [ $1,8 \cdot 10^{-5} \approx 1,77 \cdot 10^{-5}$ ] следует, что раствор должен иметь нейтральную среду.

Таблица 9.1.

Константы диссоциации  $K_{a(b)}$  некоторых слабых электролитов при 298 К

Электролит	Уравнение диссоциации	$K_{a(b)}$
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Бензойная кислота	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^- + \text{H}^+$	$6,14 \cdot 10^{-5}$
Бромноватистая кислота	$\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}^+$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Муравьиная кислота	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Фтороводородная кислота	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$1,2 \cdot 10^{-13}$
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Цианистоводородная кислота	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$4,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,77 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид свинца	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
	$\text{PbOH}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид цинка	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{ZnOH}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,5 \cdot 10^{-9}$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

241. Какое значение pH имеют растворы солей  $K_2S$ ,  $CrCl_3$ ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этих солей.
242. см. условие задачи 241:  $ZnCl_2$  и  $Na_2CO_3$
243. см. условие задачи 241:  $CH_3COONH_4$  и  $KCN$
244. см. условие задачи 241:  $FeCl_3$  и  $Na_2CO_3$
245. см. условие задачи 241:  $NH_4CN$  и  $KCl$
246. см. условие задачи 241:  $Cu(NO_3)_2$  и  $Na_2CO_3$
247. см. условие задачи 241:  $AlCl_3$  и  $CaS$
248. см. условие задачи 241:  $NiSO_4$  и  $K_2S$
249. см. условие задачи 241:  $Pb(NO_3)_2$  и  $Fe_2(SO_4)_3$
250. см. условие задачи 241:  $AlCl_3$  и  $RbCN$
251. см. условие задачи 241:  $Al(NO_3)_3$  и  $CH_3COONH_4$
252. см. условие задачи 241:  $CuCl_2$  и  $Cs_2S$
253. см. условие задачи 241:  $Cr(NO_3)_3$  и  $Na_2SO_3$
254. см. условие задачи 241:  $Al_2(SO_4)_3$  и  $Ca(CH_3COO)_2$
255. см. условие задачи 241:  $FeCl_2$  и  $Ni(NO_3)_2$
256. см. условие задачи 241:  $Fe(NO_3)_3$  и  $Na_2SiO_3$
257. см. условие задачи 241:  $MgSO_4$  и  $Na_2SiO_3$
258. см. условие задачи 241:  $Cr(NO_3)_3$  и  $K_2S$
259. см. условие задачи 241:  $Al_2S_3$  и  $NaF$
260. см. условие задачи 241:  $NiSO_4$  и  $NaCN$
261. см. условие задачи 241:  $K_3PO_4$  и  $Ba(ClO)_2$
262. см. условие задачи 241:  $CuSO_4$  и  $K_2CO_3$
263. см. условие задачи 241:  $Zn(NO_3)_2$  и  $NH_4CNS$
264. см. условие задачи 241:  $AlBr_3$  и  $K_2S$
265. см. условие задачи 241:  $SbCl_3$  и  $NaH_2PO_4$
266. см. условие задачи 241:  $AlI_3$  и  $Na_3BO_3$
267. см. условие задачи 241:  $CH_3COONH_4$  и  $KClO$
268. см. условие задачи 241:  $Cr_2(SO_4)_3$  и  $Ca(CH_3COO)_2$
269. см. условие задачи 241:  $K_2CO_3$  и  $NiCl_2$
270. см. условие задачи 241:  $BaCl_2$  и  $Rb_2S$

## РАЗДЕЛ 10. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

### Общие сведения

Все химические вещества существуют в природе преимущественно в составе так называемых *дисперсных систем*, т.е. многокомпонентных гомо- или гетерофазных смесей различного агрегатного состояния, состоящих из сплошной, непрерывной фазы, называемой *дисперсионной средой*, и прерывистой фазы (частиц различного размера, формы и агрегатного состояния), называемой *дисперсной фазой*.

В природе дисперсные системы чрезвычайно распространены и многообразны. Например, земная атмосфера, природные воды, почва, грунты, различные изделия и материалы и др. относятся к дисперсным системам.

### Классификация дисперсных систем.

Существуют различные способы классификации дисперсных систем. В наиболее широком плане дисперсные системы классифицируют по следующим признакам:

- 1) размеру частиц дисперсной фазы,
- 2) агрегатному состоянию как частиц дисперсной фазы, так и дисперсионной среды;
- 3) форме частиц дисперсной фазы,
- 4) интенсивности межфазового взаимодействия,
- 5) наличию структурообразования между частицами дисперсной фазы.

1. В зависимости от размера частиц дисперсной фазы дисперсные системы обычно подразделяют на три типа: истинные растворы, коллоидные и грубодисперсные системы. Для большей наглядности представим сказанное в виде таблицы 10.1:

Таблица 10.1

Тип системы	Размер частиц	Название	Состояние системы
Молекулярно- и ионно-дисперсные	$< 10 \text{ \AA} (10^{-9} \text{ м})$	истинные растворы	гомогенные
Высокодисперсные	$10 - 1000 \text{ \AA}$	коллоидные растворы	Ультра и микрогетерогенные
Грубодисперсные	$> 1000 \text{ \AA}$	взвеси	гетерогенные

Истинные растворы представляют собой однородные смеси, в которых частицами дисперсной фазы являются отдельные молекулы, атомы или ионы с размером не более  $10^{-9}$  м (1нм). Такие частицы не имеют фазовой границы или собственной поверхности раздела. Образованные ими дисперсные системы *гомогенны*.

В случае высоко- и грубодисперсных систем частицы дисперсной фазы имеют более крупные размеры (10 – 100 нм), чем отдельные атомы, и обладают собственной фазовой поверхностью. Такие системы *гетерогенны*. При этом высокодисперсные системы обладают качественными отличиями от грубодисперсных систем и рассматриваются в отдельной теме «Коллоидные растворы».

2. В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы классификацию дисперсных систем также нагляднее представить в виде таблицы (см. табл.10.2):

Агрегатное состояние будем обозначать буквами: Т – твёрдое (кристаллическое), Ж – жидкость, Г – газ. Дисперсионную среду – индексом 1, а дисперсную фазу – индексом 2.

Таблица 10.2

Фазовое состояние системы	Условное обозначение и примеры			Тип дисперсной системы
Газообразное	$\Gamma_1 - \Gamma_2$ *	$\Gamma_1 - \text{Ж}_2$ туман, облака	$\Gamma_1 - \text{T}_2$ дым, пыль	Аэрозоли
Жидкое	$\text{Ж}_1 - \Gamma_2$ жидкие пены	$\text{Ж}_1 - \text{Ж}_2$ эмульсии	$\text{Ж}_1 - \text{T}_2$ суспензии, взвеси	Лиозоли
Твёрдое	$\text{T}_1 - \Gamma_2$ твёрдые пены	$\text{T}_1 - \text{Ж}_2$ жемчуг, опал	$\text{T}_1 - \text{T}_2$ сплавы	Солиозоли

В нормальных условиях гомогенны, гетерогенность возможна только при очень низких температурах или высоких давлениях.

3. Форма частиц дисперсной фазы (или топология) может быть разнообразной. Наиболее удобный способ классификации связан с делением на

- а) *линейные* частицы, вытянутые в одном измерении;
- б) *плоские* или пластинчатые, имеющие два измерения; и
- в) *объёмные*, когда частицы имеют все три пространственные измерения примерно в равной степени.

4. В зависимости от интенсивности межфазового взаимодействия выделяют два типа систем:

- а) с интенсивным межфазовым взаимодействием (например, когда поверхность твёрдых частиц смачивается жидкой дисперсионной средой - *лиофильность*), и
- б) с его отсутствием (например, когда поверхность твёрдых частиц не смачивается жидкой дисперсионной средой – *лиофобность*).

5. В зависимости от отсутствия или наличия взаимодействия между частицами дисперсной фазы (структурообразования) в дисперсных системах различают два случая.

Первый, когда частицы дисперсной фазы распределены в дисперсионной среде без непосредственного контакта друг с другом – **свободнодисперсные системы**. Высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, обладающие текучестью, называют **коллоидными растворами** или **золями**. Исторически первыми название «**золь**» получили ультрамикрорегетерогенные системы с частицами размером 1–100 нм, диспергированными в жидкой среде.

Второй, когда частицы дисперсной фазы контактируют друг с другом с образованием тех или иных пространственных структур – **связаннодисперсные системы**. Состояние коллоидных растворов, утративших текучесть в результате возникновения в них внутренних структур, называют «**гель**» (от латинского *gelare* – замерзать) или студнями. Процесс структурообразования называют гелеобразованием (желатинированием, желатинизацией или студнеобразованием).

### **Свободная поверхностная энергия и устойчивость дисперсных систем.**

Для высокодисперсных систем характерно наличие значительной удельной поверхности дисперсной фазы ( $S_{уд}$ ) и интенсивного физико-химического взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой на границе раздела фаз.

Свойства вещества на межфазовой поверхности отличаются от свойств внутри фазы. Внутри фазы молекулы или другие структурные единицы вещества равномерно окружены такими же частицами и их взаимодействие между собой взаимно скомпенсировано во всех направлениях, за счёт этого каждая молекула достигает определённого минимума энергии и находится как бы на дне «потенциальной ямы». На поверхности же фазы окружение частично меняется. Со стороны окружающей среды это взаимодействие не скомпенсировано, так как там присутствуют иные вещества или иного агрегатного состояния. Это приводит к появлению так называемой **поверхностной энергии**, величину которой можно представить как произведение её удельного значения ( $\sigma$ ) на суммарную поверхность раздела ( $S$ ). Наличие этого избытка поверхностной энергии ( $\sigma \cdot S$ ) является характерной особенностью высокодисперсных систем и определяет ряд присущих им свойств, таких как электрические, поверхностные явления и др.

Из термодинамики известно, что все самопроизвольные процессы протекают в направлении уменьшения свободной энергии. Аналогично происходят процессы и на поверхности раздела фаз (самопроизвольно в

стремлении к уменьшению запаса свободной поверхностной энергии). Поэтому в таких системах  $\sigma \cdot S \rightarrow \min$ . Вследствие этого высокодисперсные системы принципиально являются термодинамически неустойчивыми. В чём проявляется их неустойчивость? Возможны два случая.

Первый имеет место при  $\sigma = \text{const}$ , т.е. когда природа веществ на границе раздела фаз не изменяется. В этом случае стремление к уменьшению свободной поверхностной энергии реализуется за счёт уменьшения суммарной поверхности раздела  $S \rightarrow \min$ . Это происходит путём слияния, слипания и укрупнения дисперсных частиц с уменьшением степени их дисперсности, что приводит в итоге к разрушению дисперсной системы. Поэтому способность дисперсных систем сохранять присущую им степень дисперсности называется *агрегативной устойчивостью*. В этой связи агрегативно устойчивы грубодисперсные и молекулярные системы. У первых поверхность раздела фаз очень мала ( $S \rightarrow 0$ ), а у вторых отсутствует ( $S=0$ ). Агрегативно неустойчивы высокодисперсные системы, у которых  $S$  может быть очень большой и достигать десятков или даже сотен квадратных метров на один грамм дисперсной фазы. Их самопроизвольное разрушение называется *коагуляцией*.

Второй путь снижения свободной поверхностной энергии дисперсных систем имеет место при сохранении постоянной степени дисперсности  $S = \text{const}$ . В этом случае происходит изменение природы веществ на поверхности раздела фаз за счёт поглощения (сорбции) из окружающей среды тех веществ, сорбция которых сопровождается более ощутимым уменьшением удельной поверхностной энергии  $\sigma \rightarrow \min$ . В силу указанных выше причин эта способность также проявляется наиболее заметно у высокодисперсных систем и носит название *поверхностных явлений*.

Кроме этого, разрушение дисперсных систем возможно и без изменения степени дисперсности, например, в результате осаждения из дисперсионной среды относительно более тяжёлых частиц. Способность дисперсных систем сохранять одинаковой концентрацию дисперсных частиц по всему объёму называется *кинетической устойчивостью*. В этом плане наиболее устойчивы истинные растворы, наименее – грубодисперсные системы (взвеси). Высокодисперсные системы занимают промежуточное положение, а при правильном хранении могут существовать длительное время. Известно, что коллоидный раствор частиц золота, приготовленный ещё М.Фарадеем, не потерял устойчивости до нашего времени.

Таким образом, высокодисперсное состояние вещества – это качественно особая форма его существования, с присущими ей специфическими свойствами и отличиями. Закономерности её изучает *коллоидная химия*. Термин коллоиды был введен в 1861 г. английским

химиком Томасом Грэмом, изучавшим поведение белковых растворов, и означает в переводе с греческого клееподобные.

### Образование высокодисперсных систем.

В общем случае получение высокодисперсных систем возможно двумя принципиально различными способами:

- 1) диспергированием или измельчением крупных частиц до размера коллоидных и
- 2) конденсацией, т.е. укрупнением, соединением отдельных атомов, ионов или молекул до частиц коллоидного размера.

При этом обязательным условием образования дисперсных систем является *взаимная нерастворимость* дисперсной фазы и дисперсионной среды.

### Внутренняя структура коллоидных частиц

Частицы коллоидных размеров (10-1000Å) могут иметь различную внутреннюю структуру. Можно выделить три типа внутренней структуры коллоидных частиц: *суспензоиды, молекулярные и мицеллярные коллоиды*.

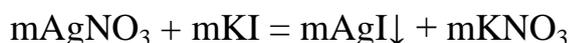
**Суспензоиды** (*лиофобные или необратимые коллоиды*). Коллоидные частицы этого типа по своей внутренней структуре ничем не отличаются от структуры соответствующих им компактных веществ, таких, например, как металлы, их оксиды, гидроксиды, сульфиды или другие соли и соединения.

Лиофобными их называют потому, что особые свойства коллоидных растворов этого типа обусловлены очень слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Необратимыми их называют потому, что осадки, остающиеся после выпаривания таких коллоидных растворов, не образуют вновь золя (коллоидного раствора) при контакте с дисперсионной средой.

**Строение коллоидных частиц суспензоидов.** При рассмотрении строения коллоидных частиц следует отметить, что в разной литературе оно даётся неодинаково. С методической точки зрения наиболее удобен предложенный ниже способ, которого мы будем придерживаться при дальнейшем изложении. Для этого целесообразнее начать со следующего примера.

Как известно, при взаимодействии водных растворов нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  и иодида калия  $\text{KI}$  в количествах близких к стехиометрическому выпадает осадок  $\text{AgI}$ . Уравнение этой реакции можно записать в следующем виде:



где  $m$  – число молей соответствующее эквивалентному количеству компонентов (обычно при равенстве стехиометрических коэффициентов типа  $m$  их взаимно сокращают).

Если же один из этих реагентов взять в избытке (обозначим как  $m+n$ , где  $n$  – число молей реагента взятого в избытке), то выпадения осадка не происходит. Причина заключается в том, что в процессе зарождения и формирования кристаллов иодида серебра один из компонентов, необходимых для дальнейшего построения кристаллической решетки  $AgI$ , быстро заканчивается и рост кристалликов прекращается. Кристаллики  $AgI$ , образующиеся в этих условиях, не успевают достичь размеров, необходимых для осаждения, и удерживаются в растворе во взвешенном состоянии. Химическая реакция в этих случаях протекает точно также как и при эквивалентном соотношении компонентов, но с учётом избытка одного из реагентов её уравнение можно представить следующим образом:

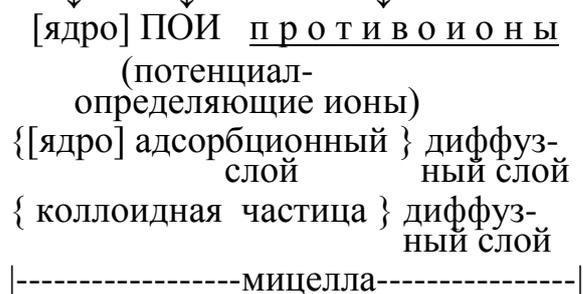
При избытке  $KI$



При избытке  $AgNO_3$



где



При этом сформировавшиеся кристаллики  $AgI$  имеют размеры коллоидных частиц и образуют их нейтральное *ядро*. Одновременно ионы, оказавшиеся в растворе в избытке, в стремлении продолжить рост кристаллической решётки закрепляются (адсорбируются) на её поверхности в соответствующих позициях (узлах кристаллической решётки), придавая частице соответствующий электрический заряд. Их называют **потенциалопределяющими ионами**.

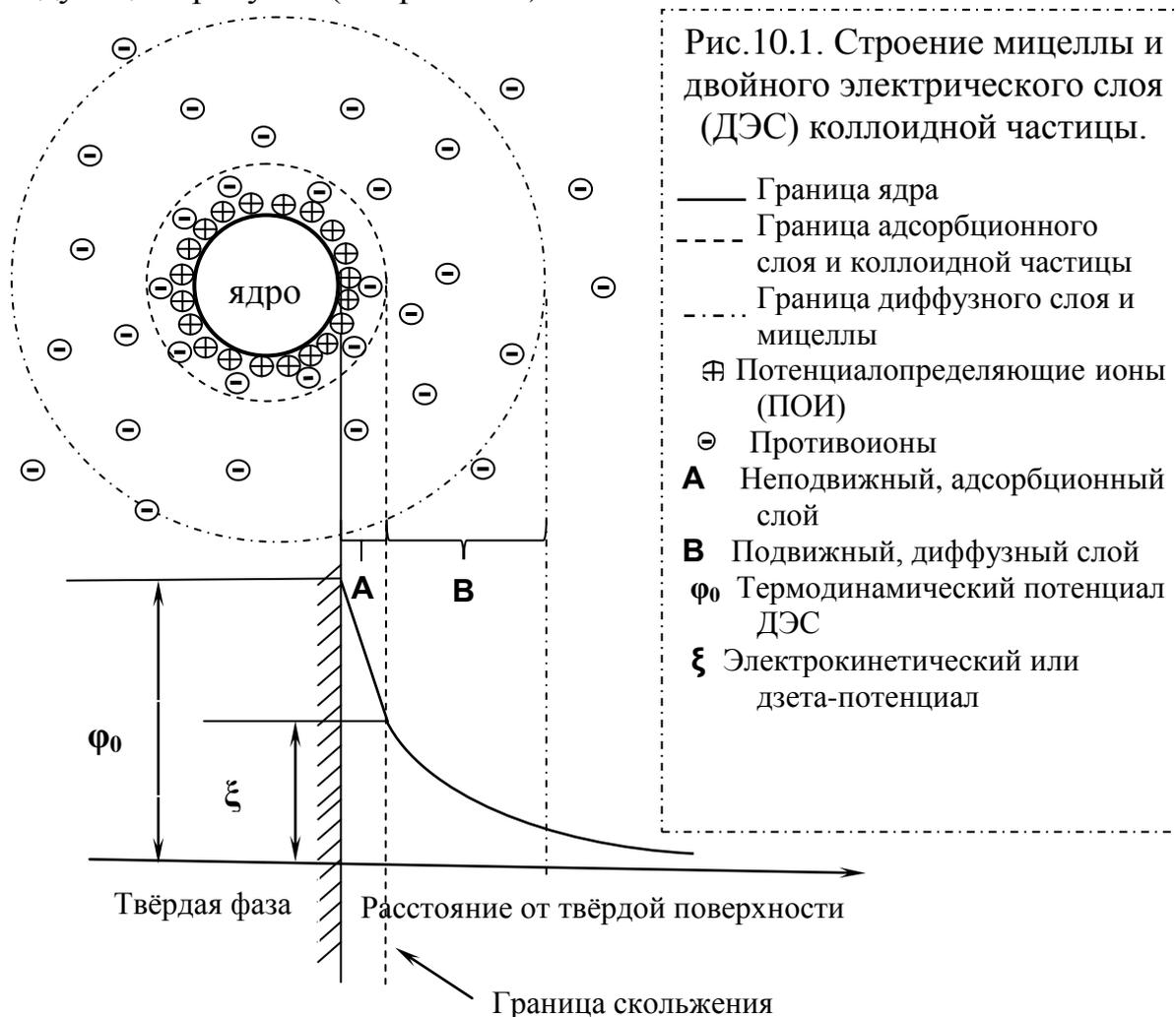
Роль потенциалопределяющих могут играть также и другие ионы, что отражает правило Фаянса: **На поверхности ядра лиофобной мицеллы адсорбируются преимущественно те ионы, которые имеют с ядром общие химические элементы или обладают изоморфизмом с кристаллической решёткой ядра.**

Поскольку все частицы формируются в одинаковых условиях, то и заряжаются *одинаково*. Это не даёт им возможности слипаться при столкновениях и, образуя более крупные агрегаты, выпадать в осадок. Заряженная таким образом поверхность частиц притягивает из раствора

**противоионы.** Поскольку тех ионов, что необходимы для построения кристаллической решетки, в растворе не осталось, то притягиваются любые имеющиеся противоионы. При этом в силу их не идентичности кристаллической решётке полной нейтрализации заряда на поверхности не происходит. Только часть ( $n - x$ ) из числа противоионов удерживается непосредственно около поверхности частицы и вместе с потенциалопределяющими ионами образуют **неподвижный** так называемый **адсорбционный слой**. Остальная же часть ( $x$ ) противоионов, не удерживаемая поверхностью, остаётся в растворе и в результате теплового движения окружающей жидкости и диффузии стремится равномерно распределиться в нём, образуя подвижный **диффузный слой**.

Все вместе они образуют **мицеллу**. За пределами диффузного слоя заряд мицеллы нейтральный.

Схематично строение мицеллы можно представить с помощью следующего рисунка (см. рис.10.1).



На границе раздела твёрдой и жидкой фаз за счёт избирательной сорбции ионов возникает двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из тонкой адсорбционной (неподвижной) части и протяжённой диффузной

(подвижной) части. Между фазами возникает разность электрических потенциалов. Максимальная разность потенциалов между всеми ионами называется электроповерхностным или **термодинамическим потенциалом**. При этом на границе подвижного и неподвижного слоёв мицеллы (граница скольжения) также имеется разность электрических потенциалов, называемая **электрокинетическим** или **ξ(дзета)-потенциалом**. Это означает, что в коллоидных растворах заряжены не только коллоидные частицы, но и дисперсионная среда. Всё это обуславливает проявление коллоидными растворами, присущей им специфики в виде электрических свойств и агрегативной устойчивости.

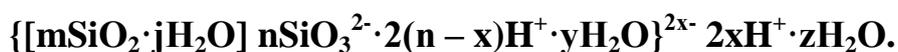
Наличие электрического заряда у частиц дисперсной фазы приводит к их значительной гидратации (полярные молекулы воды определённым образом ориентируются относительно заряженных частиц и вступают с ними во взаимодействие). Гидратная оболочка заметно снижает поверхностную энергию дисперсной фазы и тем самым уменьшает стремление частиц к укрупнению. Гидратная оболочка приводит также к разобщению (деагрегации) коллоидных частиц в растворе, что повышает агрегативную устойчивость, а иногда даже обеспечивает сохранение коллоидной степени дисперсности. Поскольку поверхность ядра лиофобна, то сама она и сорбирующиеся на ней ионы (ПОИ) содержат незначительное количество воды. Сольватированы лишь противоионы, и главным образом, диффузного слоя. С учётом сказанного строение мицеллы правильнее показывать, например, следующим образом:



В редких случаях суспензоиды могут быть лиофильными. Например, при образовании золей кремниевой кислоты по схеме:



Строение мицеллы такого лиофильного золя можно представить следующей формулой:



В отличие от лиофобных у лиофильных золей, не только диффузный слой, но и само ядро, и адсорбционный слой частицы содержат достаточно большое количество воды, а потому их поверхность хорошо смачивается водой.

**Молекулярные коллоиды** (обратимые и лиофильные). Коллоидные растворы этого типа образуют природные и синтетические высокомолекулярные соединения (ВМС) с молекулярной массой от десяти-пятнадцати тысяч до нескольких миллионов атомных единиц массы. Очень разбавленные растворы этих веществ гомогенны, т.е.

являются истинными и подчиняются законам разбавленных растворов. Вместе с тем в зависимости от типа растворителя и химического строения отдельные макромолекулы способны сворачиваться в клубки–глобулы, которые по размерам сравнимы с коллоидными частицами. С повышением концентрации отдельные макромолекулы начинают взаимодействовать друг с другом с образованием надмолекулярных структур полимеров и свойства таких растворов всё больше отличаются от свойств растворов низкомолекулярных веществ.

Другой отличительной особенностью растворов молекулярных коллоидов является *обратимость*, то есть способность осадков, образовавшихся после удаления растворителя, вновь самопроизвольно переходить в раствор при добавлении новой порции растворителя.

Имеет свои характерные особенности и растворение полимеров. Оно проходит через стадию *набухания*. В зависимости от природы полимеров набухание может быть *ограниченным и неограниченным*. Ограниченно набухают так называемые сшитые полимеры, у которых отдельные макромолекулы имеют поперечные связи. Несшитые (линейные или разветвлённые) полимеры после предварительного набухания растворяются.

***Мицеллярные или ассоциативные коллоиды.*** Коллоидные растворы данного типа (раньше их называли ещё полуколлоиды) образуют вещества с так называемой дифильной природой, содержащие в своём составе как неполярные, так и полярные (ионогенные) фрагменты. Такой природой обладают мыла, синтетические моющие вещества и другие поверхностно-активные вещества ПАВ. Обладая одновременно хорошей растворимостью в воде и многих органических растворителях, они при небольшой концентрации образуют истинные молекулярные растворы. Свойства таких растворов подчиняются законам истинных растворов.

С увеличением концентрации отдельные молекулы этих веществ начинают ассоциировать друг с другом с образованием сферических агрегатов или мицелл, размеры, которых соответствуют размерам коллоидных частиц. В зависимости от характера дисперсионной среды они могут ориентироваться вовне либо полярными, либо неполярными участками. В этих случаях возникает не молекулярный, а мицеллярный раствор или золь. При очень большой концентрации и небольшом количестве дисперсионной среды вместо сферических агрегатов образуются пластинчатые. Наиболее типичным примером образования таких агрегатов являются жидкие пены, характерные для очень тонких плёнок жидкости.

## СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Как отмечалось выше коллоидно-диспергированные системы обладают рядом специфических свойств. Основными из них являются оптические, электрические, молекулярно-кинетические, реологические свойства, а также поверхностные явления, обусловленные их способностью поглощать или сорбировать другие вещества. Ниже приводится краткая характеристика некоторых из этих свойств.

### Оптические свойства коллоидных растворов

Оптические свойства коллоидных растворов основаны на их способности рассеивать и поглощать (абсорбировать) световые лучи, что связано с определённым соотношением размеров дисперсных частиц и длиной световой волны. В истинных растворах свет не рассеивается, они являются оптически пустыми. Так, например, если освещать истинный раствор сбоку, поместив его на тёмном фоне, то путь проходящего светового луча невидим, раствор (фон) останется тёмным. Отметим, что в этом случае длина волны видимого света (400-760 нм) значительно превышает размеры отдельных атомов, ионов или молекул (не более 1нм). Коллоидные же растворы оптически активны, если подобным образом освещать коллоидный раствор, то путь проходящего светового луча становится видимым в виде освещённого расширяющегося конуса. Впервые это явление наблюдали М.В.Ломоносов, М.Фарадей и Тиндаль, именем последнего оно и было названо, получив название **конус** (или **эффект Тиндаля**). Коллоидные частицы, с одной стороны, также имеют небольшие размеры. Настолько, что невидимы не только невооружённым глазом, но и в обычный микроскоп. С другой стороны, они заметно крупнее (1-100 нм) отдельных молекул. Подобная оптическая активность коллоидных растворов связана с дифракционным рассеянием или опалесценцией света коллоидными частицами. При этом световые лучи рассеиваются коллоидными частицами равномерно во все стороны, а эффект освещённости создают световые лучи, рассеянные в сторону наблюдателя. Было установлено, что наиболее сильно рассеивают свет частицы с размерами порядка  $\frac{1}{3} - \frac{1}{4}$  длины световой волны. Изучение интенсивности проходящего и рассеянного света в различных системах показало, что рассеяние увеличивается с ростом размера частиц (до определённого предела) и уменьшением длины волны падающего света. Поэтому за счёт неодинакового рассеяния более коротких (красных) и более длинных (синих) волн видимой части солнечного излучения многие коллоидные растворы имеют яркую цветовую окраску.

## Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

*Молекулярно-кинетическими* называют свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмос и седиментация.

*Броуновское движение* – это беспорядочное движение коллоидных частиц. Впервые обнаружено в 1827 г. шотландским ботаником Р. Броуном, наблюдавшим под микроскопом непрерывные колебательные движения пыльцы растений в её взвеси в воде. Причиной этого видимого движения является непрерывное, невидимое даже в микроскоп, хаотическое тепловое движение молекул дисперсионной среды, непрерывно сталкивающихся с коллоидными частицами. Интенсивность броуновского движения тем больше, чем менее скомпенсированы удары, которые получает одновременно частица со стороны молекул среды; она возрастает с повышением температуры, уменьшением размеров частиц и вязкости среды. (Для частиц крупнее 1-3 мкм броуновское движение прекращается.)

Для коллоидных частиц, обладающих тепловым движением, присущи также явления диффузии и осмоса. *Диффузия* – это самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации. Скорость диффузии при постоянных температуре и вязкости среды зависит от величины и формы частиц. *Осмос* – это односторонняя диффузия вещества через полупроницаемую мембрану. Характерным признаком, отличающим коллоидные системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ, является очень медленная скорость диффузии и низкое осмотическое давление.

Кроме этого, в коллоидных системах, вопреки диффузии и тепловому движению, наблюдается своеобразное распределение коллоидных частиц по высоте. В нижних слоях раствора концентрация дисперсных частиц может быть существенно выше, чем в верхних. Связано это с их перемещением под действием гравитационного поля. Наиболее заметно это явление имеет место в грубодисперсных системах и наблюдается даже в небольших объёмах в виде осаждения (*седиментации*) относительно более крупных и тяжёлых частиц под действием силы тяжести. Такие системы кинетически (седиментационно) неустойчивы. В истинных растворах низкомолекулярных веществ седиментация совершенно ничтожна и проявляется только в очень больших объёмах, например, изменение атмосферного давления с высотой. Коллоидные системы (золи) занимают в этом ряду промежуточное положение, но, так как размеры коллоидных частиц очень малы, то коллоидные системы, также как истинные растворы, являются кинетически (седиментационно) устойчивыми, т.е. в них не происходит

осаждения дисперсной фазы. Но с течением времени в зависимости от соотношения плотностей частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные частицы определённым образом распределяются в объёме дисперсионной среды, и при неизменных внешних условиях такое распределение сохраняется постоянным: более тяжёлые частицы оказываются в нижней части сосуда, более лёгкие концентрируются в верхних слоях. Такое распределение частиц называется *перреновским седиментационным равновесием*.

### Электрические свойства коллоидных растворов

Электрические свойства коллоидных растворов или *электрокинетические явления* обусловлены наличием электрического заряда, как у коллоидных частиц, так и у дисперсионной среды. Это приводит к тому, что при наличии внешней разности электрических потенциалов происходит направленное перемещение заряженных коллоидных частиц и самой дисперсионной среды. В первом случае явление называется *электрофорезом*, а во втором – *электроосмосом*. Возможно, также, и самопроизвольное возникновение разности потенциалов в объёме коллоидного раствора в результате частичного оседания более тяжёлых и одноимённо заряженных коллоидных частиц. Возникающий в таких случаях скачок электрического потенциала между придонными и более высокими слоями жидкости называется *потенциалом оседания*. При течении коллоидных растворов через тонкие капилляры разность потенциалов может возникать и за счёт избирательной сорбции поверхностью капилляров частиц с определённым электрическим зарядом. Это – *потенциал течения*.

### КОАГУЛЯЦИЯ

*Когуляция* (от лат. coagulum –сгусток) – слипание коллоидных частиц с образованием более или менее крупных агрегатов. Коагуляция – проявление термодинамической неустойчивости дисперсных систем. Процесс укрупнения коллоидных частиц связан с потерей агрегативной устойчивости и приводит к потере ими кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка. Коагуляция в разбавленных системах приводит к образованию хлопьев, выпадающих в осадок (или всплывающих), тогда как в концентрированных системах может также привести к возникновению сплошной пространственной структуры – геля. В ряде случаев свежий коагулят под влиянием механического воздействия (напр., перемешивания) или образования адсорбционных слоёв при

добавлении некоторых веществ (пептизаторов) способен к обратному переходу в состояние золя. Это явление называется *пептизацией*.

Коагуляцию вызывают различные воздействия: добавление различных веществ – коагулянтов (электролитов или неэлектролитов), длительный диализ, электрофорез, повышение температуры, действие света и др. высокочастотных электромагнитных колебаний, а также ультразвуковых колебаний, встряхивание и перемешивание. Гидрозоли могут коагулировать при взбалтывании с неполярными жидкостями (напр., бензин), частицы при этом собираются на границе раздела жидкостей. В аэрозолях (дымах и туманах) частицы несут на своей поверхности очень малые заряды или вовсе не заряжены, из-за чего в аэрозолях всегда идет самопроизвольная коагуляция. В промышленных условиях коагуляция дымов и др. аэрозолей производится путем фильтрации их через пористые материалы или с помощью электрических полей с высоким градиентом потенциала (электрофильтр Коттреля и др.). В практике очистки природных и сточных вод от коллоидов чаще применяется химический метод коагулирования, основанный на введении в систему электролита.

Наиболее изучена коагуляция, вызываемая электролитами. Коагулирующее действие электролитов связано со сжатием двойного электрического слоя на поверхности дисперсных частиц (уменьшением дзета-потенциала) и одновременным снижением лиофильности их поверхности. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определённый (обычно короткий) промежуток времени, называется *порогом коагуляции* ( $\gamma$ ). Для различных электролитов величины порогов коагуляции могут сильно варьировать. Теоретически показано, что отношения порогов коагуляции у одно-, двух- и трёх-зарядных ионов при прочих равных условиях обратно пропорциональны шестой степени величины заряда. В среднем можно считать, что концентрации электролитов, соответствующие порогу коагуляции, с однозарядными ионами в 60 раз выше, чем с ионами двухзарядными, и приблизительно в 750 раз выше, чем с ионами трехзарядными (правило Шульца и Гарди).

Коагуляции препятствуют электрический заряд частиц (электрический фактор устойчивости) и сольватация их поверхности (молекулярно - сольватационный фактор), а иногда – адсорбция на ней молекул поверхностно-активных и высокомолекулярных веществ - стабилизаторов (структурно-механический). Для коллоидных систем это явление получило название коллоидной защиты, которая обусловлена образованием *структурно-механического* барьера на поверхности частиц. Добавление высокомолекулярных веществ к лиофобным золям может привести иногда и к уменьшению устойчивости по отношению к электролитам (*сенсбилизация*) и даже к коагуляции. Снижение величины электрического заряда (или дзета-потенциала) коллоидных частиц и их

сольватации (обычно изменения электрических свойств и сольватации поверхности частиц происходят одновременно) вызывает коагуляцию.

Коагуляция очень распространена в природных и техногенных дисперсных системах. Она играет важную роль в геологических и почвенных процессах, в биологических и метеорологических явлениях. Явления коагуляции представляют интерес в связи с вопросами агрегативной устойчивости многих дисперсных систем, напр. почв, коллоидных растворов, суспензий различных веществ и в том числе продуктов питания и лекарственных веществ. Коагуляцию широко применяют в разнообразных технологических процессах (напр., деэмульгирование нефти, очистка питьевой воды и воздуха с целью освобождения от взвешенных частиц и бактерий).

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

271. Написать формулу мицеллы золя золота (ядро коллоидной частицы  $[Au]_m$ ) полученным распылением золота в растворе  $NaAuO_2$ . При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
272. Напишите формулу мицеллы золя бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора бромида калия и избытка нитрата серебра. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
273. Напишите формулы коллоидной частицы и мицеллы золя, полученных при взаимодействии 10 мл 0,0001 н раствора  $MnSO_4$  и 30 мл 0,0001 н раствора  $NaOH$ . При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
274. Напишите формулы коллоидной частицы и мицеллы золя, полученных при взаимодействии избытка сероводорода с кислородом на основе окислительно-восстановительной реакции. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
275. Напишите строение мицеллы золя гидроксида никеля, полученного при взаимодействии раствора сульфата никеля с избытком гидроксида калия. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.

276. Напишите строение мицеллы золя гидроксида никеля, полученного при взаимодействии избытка диоксида кремния и воды. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
277. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного в результате гидролиза хлорида алюминия. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
278. Напишите формулу мицеллы сульфата натрия, полученного при взаимодействии 10 мл 0,001н раствора сульфата марганца и 30 мл 0,0001н раствора гидроксида натрия. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
279. Напишите формулу мицеллы сульфата бария, полученного при взаимодействии 10 мл 0,0001н раствора хлорида бария и 10 мл 0,001н раствора серной кислоты. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
280. Напишите формулу мицеллы сульфата бария, полученного при взаимодействии 25 мл 0,001н раствора серной кислоты и 35 мл 0,001н раствора хлорида бария. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
281. Какой заряд золя хлорида серебра получится при взаимодействии водного раствора хлорида калия и избытка нитрата серебра? Напишите строение мицеллы. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
282. Напишите формулу мицеллы золя берлинской лазури, полученного при взаимодействии желтой кровяной соли с избытком хлорида железа (III). При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
283. При взаимодействии избытка водного раствора желтой кровяной соли с хлоридом железа (III) образуется золь берлинской лазури. Напишите строение мицеллы. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.

284. Напишите формулу мицеллы золя турнбулевой сини, полученного при взаимодействии сульфата железа (II) с избытком красной кровяной соли. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
285. При взаимодействии избытка водного раствора красной кровяной соли с раствором сульфата железа (II) образуется золь турнбулевой сини. Напишите строение мицеллы. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
286. Золь гидроксида железа (III) получен добавлением небольших количеств раствора хлорида железа (III) к кипящей воде. Напишите строение мицеллы золя гидроксида железа (III). Какой из электролитов: NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> – имеет наименьший порог коагуляции полученного золя? При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
287. Напишите формулу мицеллы золя кремневой кислоты, полученного при взаимодействии силиката натрия и соляной кислоты. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
288. Напишите формулу мицеллы золя серы, полученного в результате окисления сероводорода кислородом. Необходимо учесть, что сероводород частично диссоциирует на ионы  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ . При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
289. При пропускании сероводорода через водный раствор мышьяковистой кислоты получен золь сульфида мышьяка (III). Напишите строение мицеллы. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
290. Если пропустить сероводород через спиртовой раствор цианида ртути Hg(CN)<sub>2</sub>, то получается золь сульфида ртути (II). Напишите формулу мицеллы сульфида ртути. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
291. При взаимодействии водного раствора перманганата калия с раствором тиосульфата натрия образуется золь диоксида марганца.

- Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и формулу мицеллы золя диоксида марганца. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
292. Для получения золя хлорида серебра смешали  $15 \text{ см}^3$   $0,025 \text{ н}$   $\text{KCl}$  с  $85 \text{ см}^3$   $0,055 \text{ н}$   $\text{AgNO}_3$ . Написать формулу мицеллы полученного золя. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
293. Золь йодида серебра получен при постепенном добавлении к  $20 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ н}$  раствора  $\text{KI}$   $15 \text{ см}^3$   $0,2\%$  - ного раствора нитрата серебра. Написать формулу мицеллы образующегося золя. Плотность раствора нитрата серебра принять равной единице. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
294. Золь гидроксида железа (III) получен при добавлении к  $85 \text{ см}^3$  кипящей дистиллированной воды  $15 \text{ см}^3$   $2\%$ -ного раствора хлорида железа (III). При этом соль частично подвергается гидролизу  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ . Написать формулу мицеллы золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
295. Золь бромида серебра получен смешением  $25 \text{ см}^3$   $0,008 \text{ н}$   $\text{KBr}$  и  $18 \text{ см}^3$   $0,0096 \text{ н}$   $\text{AgNO}_3$ . Определить знак заряда частиц и составить формулу мицелл золя. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
296. При длительном стоянии сероводородной воды в результате окисления  $\text{H}_2\text{S}$  кислородом воздуха образуется сера в коллоидном состоянии. Написать формулу мицелл золя серы. Каким методом получен золь? При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
297. Золь ферроцианата меди был получен при действии на соль меди (II) и избытком  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Составить формулу мицеллы золя. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.
298. При пропускании избытка сероводорода через раствор хлорида мышьяка  $\text{AsCl}_3$  получили золь сульфида мышьяка. Напишите формулу

мицеллы золя. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.

299. При взаимодействии растворов  $K_2SiO_3$  и  $HCl$  был получен золь кремниевой кислоты  $H_2SiO_3$ . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.

300. Напишите формулу мицеллы гидрозоль алюминия, полученного при глубоком гидролизе сульфата алюминия. При написании формулы мицеллы укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы

### ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

№ варианта	Номера задач, относящихся к данному заданию									
	1	16	31	46	61	76	91	106	121	136
01	151	166	181	196	211	226	241	256	271	286
	2	17	32	47	62	77	92	107	122	137
02	152	167	182	197	212	227	242	257	272	287
	3	18	33	48	63	78	93	108	123	138
03	153	168	183	198	213	228	243	258	273	288
	4	19	34	49	64	79	94	109	124	139
04	154	169	184	199	214	229	244	259	274	289
	5	20	35	50	65	80	95	110	125	140
05	155	170	185	200	215	230	245	260	275	290
	6	21	36	51	66	81	96	111	126	141
06	156	171	186	201	216	231	246	261	276	291
	7	22	37	52	67	82	97	112	127	142
07	157	172	187	202	217	232	247	262	277	292
	8	23	38	53	68	83	98	113	128	143
08	158	173	188	203	218	233	248	263	278	293
	9	24	39	54	69	84	99	114	129	144
09	159	174	189	204	219	234	249	264	279	294

<b>10</b>	10	25	40	55	70	85	100	115	130	145
	160	175	190	205	220	235	250	265	280	295
<b>11</b>	11	26	41	56	71	86	101	116	131	146
	161	176	191	206	221	236	251	266	281	296
<b>12</b>	12	27	42	57	72	87	102	117	132	147
	162	177	192	207	222	237	252	267	282	297
<b>13</b>	13	28	43	58	73	88	103	118	133	148
	163	178	193	208	223	238	253	268	283	298
<b>14</b>	14	29	44	59	74	89	104	119	134	149
	164	179	194	209	224	239	254	269	284	299
<b>15</b>	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
	165	180	195	210	225	240	255	270	285	300
<b>16</b>	1	17	33	49	65	81	97	113	129	145
	151	167	183	199	215	231	247	263	279	295
<b>17</b>	2	18	34	50	66	82	98	114	130	146
	152	168	184	200	216	232	248	264	280	296
<b>18</b>	3	19	35	51	67	83	99	115	131	147
	153	169	185	201	217	233	249	265	281	297
<b>19</b>	4	20	36	52	68	84	100	116	132	148
	154	170	186	202	218	234	250	266	282	298
<b>20</b>	5	21	37	53	69	85	101	117	133	149
	155	171	187	203	219	235	251	267	283	299
<b>21</b>	6	22	38	54	70	86	102	118	134	150
	156	172	188	204	220	236	252	268	284	300
<b>22</b>	7	23	39	55	71	87	103	119	135	149
	157	173	189	205	221	237	253	269	285	299
<b>23</b>	8	24	40	56	72	88	104	120	134	148
	158	174	190	206	222	238	254	270	284	298
<b>24</b>	9	25	41	57	73	89	105	119	133	147
	159	175	191	207	223	239	255	269	283	297
<b>25</b>	10	26	42	58	74	90	104	118	132	146
	160	176	192	208	224	240	254	268	282	296
<b>26</b>	11	27	43	59	75	89	103	117	131	145
	161	177	193	209	225	239	253	267	281	295
<b>27</b>	12	28	44	60	74	88	102	116	130	144
	162	178	194	210	224	238	252	266	280	294
<b>28</b>	13	29	45	59	73	87	101	115	129	143
	163	179	195	209	223	237	251	265	279	293
<b>29</b>	14	30	44	58	72	86	100	114	128	142
	164	180	194	208	222	236	250	264	278	292
<b>30</b>	15	29	43	57	71	85	99	113	127	141

	165	179	193	207	221	235	249	263	277	291
<b>31</b>	8	17	33	49	65	81	97	114	130	146
	158	167	183	199	215	232	248	264	280	296
<b>32</b>	9	18	34	50	66	82	98	115	131	147
	159	168	184	200	216	233	249	265	281	297
<b>33</b>	10	19	35	51	67	83	99	116	132	148
	160	169	185	201	217	234	250	266	282	298
<b>34</b>	11	20	36	52	68	84	100	117	133	149
	161	170	186	202	218	235	251	267	283	299
<b>35</b>	12	21	37	53	69	85	101	118	134	150
	162	171	187	203	219	236	252	268	284	300
<b>36</b>	13	22	38	54	70	86	102	119	135	136
	163	172	188	204	220	237	253	269	285	286
<b>37</b>	14	23	39	55	71	87	103	120	121	137
	164	173	189	205	221	238	254	270	271	287
<b>38</b>	15	24	40	56	72	88	104	106	122	138
	165	174	190	206	222	239	255	256	272	288
<b>39</b>	1	25	41	57	73	89	105	107	123	139
	151	175	191	207	223	240	241	257	273	289
<b>40</b>	2	26	42	58	74	90	91	108	124	140
	152	176	192	208	224	226	242	258	274	290
<b>41</b>	3	27	43	59	75	76	92	109	125	141
	153	177	193	209	225	227	243	259	275	291
<b>42</b>	4	28	44	60	61	77	93	110	126	142
	154	178	194	210	211	228	244	260	276	292
<b>43</b>	5	29	45	46	62	78	94	111	127	143
	155	179	195	196	212	229	245	261	277	293
<b>44</b>	6	30	31	47	63	79	95	112	128	144
	156	180	181	197	213	230	246	262	278	294
<b>45</b>	7	16	32	48	64	80	96	113	129	145
	157	166	182	198	214	231	247	263	279	295
<b>46</b>	1	18	35	52	69	86	103	120	130	148
	151	168	185	202	219	236	253	270	280	298
<b>47</b>	2	19	36	53	70	87	104	113	131	149
	152	169	186	203	220	237	254	263	281	299
<b>48</b>	3	20	37	54	71	88	105	114	132	150
	153	170	187	204	221	238	255	264	282	300
<b>49</b>	4	21	38	55	72	89	97	115	133	149
	154	171	188	205	222	239	247	265	283	299
<b>50</b>	5	22	39	56	73	90	98	116	134	148
	155	172	189	206	223	240	248	266	284	298

<b>51</b>	6	23	40	57	74	81	99	117	135	147
	156	173	190	207	224	231	249	267	285	297
<b>52</b>	7	24	41	58	75	82	100	118	134	146
	157	174	191	208	225	232	250	268	284	296
<b>53</b>	8	25	42	59	65	83	101	119	133	145
	158	175	192	209	215	233	251	269	283	295
<b>54</b>	9	26	43	60	66	84	102	120	132	144
	159	176	193	210	216	234	252	270	282	294
<b>55</b>	10	27	44	49	67	85	103	119	131	143
	160	177	194	199	217	235	253	269	281	293
<b>56</b>	11	28	45	50	68	86	104	118	130	142
	161	178	195	200	218	236	254	268	280	292
<b>57</b>	12	29	33	51	69	87	105	117	129	141
	162	179	183	201	219	237	255	267	279	291
<b>58</b>	13	30	34	52	70	88	104	116	128	146
	163	180	184	202	220	238	254	266	278	296
<b>59</b>	14	17	35	53	71	89	103	115	127	147
	164	167	185	203	221	239	253	265	277	297
<b>60</b>	15	18	36	54	72	90	102	114	130	148
	165	168	186	204	222	240	252	264	280	298
<b>61</b>	1	19	37	55	73	89	101	113	131	149
	151	169	187	205	223	239	251	263	281	299
<b>62</b>	2	20	38	56	74	88	100	114	132	150
	152	170	188	206	224	238	250	264	282	300
<b>63</b>	3	21	39	57	75	87	99	115	133	136
	153	171	189	207	225	237	249	265	283	286
<b>64</b>	4	22	40	58	74	86	97	116	134	137
	154	172	190	208	224	236	248	266	284	287
<b>65</b>	5	23	41	59	73	85	98	117	135	138
	155	173	191	209	223	235	249	267	285	288
<b>66</b>	6	24	42	60	72	81	99	118	121	139
	156	174	192	210	222	232	250	268	271	289
<b>67</b>	7	25	43	59	71	82	100	119	122	140
	157	175	193	209	221	233	251	269	272	290
<b>68</b>	8	26	44	58	65	83	101	120	123	141
	158	176	194	208	215	234	252	270	273	291
<b>69</b>	9	27	45	57	66	84	102	106	124	142
	159	177	195	207	216	235	253	256	274	292
<b>70</b>	10	28	44	49	67	85	103	107	125	143
	160	178	194	199	217	236	254	257	275	293
<b>71</b>	11	29	43	50	68	86	104	108	126	144

	161	179	193	200	218	237	255	258	276	294
<b>72</b>	12	30	33	51	69	87	105	109	127	145
	162	180	183	201	219	238	241	259	277	295
<b>73</b>	13	29	34	52	70	88	91	110	128	136
	163	179	184	202	220	239	242	260	278	286
<b>74</b>	14	17	35	53	71	89	92	111	129	137
	164	167	185	203	221	240	243	261	279	287
<b>75</b>	15	18	36	54	72	90	93	112	121	138
	165	168	186	204	222	226	244	262	271	288
<b>76</b>	8	19	37	55	73	76	94	113	122	139
	158	169	187	205	223	227	245	263	272	289
<b>77</b>	9	20	38	56	74	77	95	106	123	140
	159	170	188	206	224	228	246	256	273	290
<b>78</b>	10	21	39	57	75	78	96	107	124	141
	160	171	189	207	225	229	247	257	274	291
<b>79</b>	11	22	40	58	61	79	91	108	125	142
	161	172	190	208	211	230	241	258	275	292
<b>80</b>	12	23	41	59	62	80	92	109	126	143
	162	173	191	209	212	231	242	259	276	293
<b>81</b>	13	24	42	60	63	76	93	110	127	144
	163	174	192	210	213	226	243	260	277	294
<b>82</b>	14	25	43	46	64	77	94	111	128	145
	164	175	193	196	214	227	244	261	278	295
<b>83</b>	15	26	44	47	61	78	95	112	129	146
	165	176	194	197	211	228	245	262	279	296
<b>84</b>	1	27	45	48	62	79	96	113	130	147
	151	177	195	198	212	229	246	263	280	297
<b>85</b>	2	28	31	46	63	80	97	114	131	148
	152	178	181	196	213	230	247	264	281	298
<b>86</b>	3	29	32	47	64	81	98	115	132	149
	153	179	182	197	214	231	248	265	282	299
<b>87</b>	4	30	31	48	65	82	99	116	133	150
	154	180	181	198	215	232	249	266	283	300
<b>88</b>	5	16	32	49	66	83	100	117	134	145
	155	166	182	199	216	233	250	267	284	295
<b>89</b>	6	17	33	50	67	84	101	118	135	146
	156	167	183	200	217	234	251	268	285	296
<b>90</b>	7	16	34	51	68	85	102	119	129	147
	157	166	184	201	218	235	252	269	279	297
<b>91</b>	8	20	36	52	67	83	99	116	132	147
	158	170	186	202	217	234	250	266	281	297

<b>92</b>	9	21	37	53	68	84	100	117	133	148
	159	171	187	203	218	235	251	267	282	298
<b>93</b>	10	22	38	54	69	85	101	118	134	149
	160	172	188	204	219	236	252	268	283	299
<b>94</b>	11	23	39	55	70	86	102	119	135	150
	161	173	189	205	220	237	253	269	284	300
<b>95</b>	12	24	40	56	71	87	103	120	121	136
	162	174	190	206	221	238	254	270	285	286
<b>96</b>	13	25	41	57	72	88	104	106	122	137
	163	175	191	207	222	239	255	256	271	287
<b>97</b>	14	26	42	58	73	89	105	107	123	138
	164	176	192	208	223	240	241	257	272	288
<b>98</b>	15	27	43	59	74	90	91	108	124	139
	165	177	193	209	224	226	242	258	273	289
<b>99</b>	1	28	44	60	75	76	92	109	125	140
	151	178	194	210	225	227	243	259	274	290
<b>00</b>	2	29	45	46	61	77	93	110	126	141
	152	179	195	196	211	228	244	260	275	291

## Литература

1. Н.В..Коровин, Общая химия, М..Высш.шк 2007, с.230.
2. Н.Л.Глинка Общая химия , М.Интегр-Пресс 2004, с.341.
3. Ю.А.Золотов. Основы аналит.химии. М., В.Ш. 2004, с. 256.
4. Т.Н.Хаскова, П.М.Кругляков. Коллоидная химия. Пенза.ПГАСА. 2003, с. 181.
5. Н.С.Ахметов. Общая и неорг.химия. М., Высш.шк., 2007, с. 324.
6. Н.Л.Глинка Задачи и упр. по общей химии М.Интегр-Пресс, 2003 .
7. Н.В..Коровин, Лаб. работы по химии. М.,Высш.шк.1998.

Учебно-методическое пособие  
и контрольные задания  
для студентов инженерно-технических специальностей заочной формы  
обучения

Составители: Лаптева Людмила Ивановна  
Комлева Наталья Николаевна  
Громаков Николай Семенович  
Спирина Ольга Викторовна  
Мурафа Наталья Кирилловна

Редактор В.В.Попова

Редакционно-издательский отдел  
Казанской государственной архитектурно-строительной академии  
Лицензия ЛР N 020379 от 22.01.92 г.

Подписано в печать		Формат 60 × 84/16
Заказ	Бумага тип N2	Усл.-печ.л. 0,9
Тираж 300	Печать офсетная	Учетн.-изд.л. 0,9

---

Печатно-множительный отдел КазГАСА  
Лицензия N 03/380 от 16.10.95 г.  
420043, Казань, Зелёная, 1