

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**ОБЩАЯ ХИМИЯ НА ПОДГОТОВИТЕЛЬНОМ
ФАКУЛЬТЕТЕ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Для самостоятельной работы иностранных студентов
подготовительных факультетов высших учебных заведений III – IV
уровней аккредитации

Запорожье

2015

*Учебное пособие утверждено на заседании Центрального методического совета Запорожского государственного медицинского университета,
(протокол № 6 от 20.05.2015 года)*

Учебное пособие подготовлено сотрудниками кафедры токсикологической и неорганической химии Запорожского государственного медицинского университета: профессора *Панасенко А.И., Буряк В.П.*, доценты *Кремзер А.А., Мельник И.В., Парченко В.В.*, старшие преподаватели *Постол Н.А., Гоцуля А.С., Кулиш С.Н., Щербина Р.А.*, ассистенты *Сафонов А.А., Салионов В.А.*

Рецензенты: кандидат фармацевтических наук, доцент *Черковская Л.Г.*
кандидат фармацевтических наук, доцент *Одинцова В.Н.*

Общая химия на подготовительном факультете : учеб. пособие для самостоятельной работы студентов-иностранцев граждан подготовительных факультетов ВУЗ III-IV уровней аккредитации / сост. : А. И. Панасенко [и др.]. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 143 с.

Учебное пособие подготовлено согласно типовой программы по дисциплине «Химия» для иностранных студентов подготовительных факультетов высших учебных заведений III – IV уровней аккредитации.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ ХИМИИ.....	6
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	7
§ 1.1. Атомно-молекулярное учение в химии.....	7
§ 1.2. Химические элементы.....	8
§ 1.3. Классификация веществ. Аллотропия.....	9
§ 1.4. Относительная атомная масса.....	10
§ 1.5. Относительная молекулярная масса.....	11
§ 1.6. Моль. Молярная масса.....	11
§ 1.7. Химические знаки, формулы и уравнения.....	12
§ 1.8. Химические реакции. Классификация реакций.....	14
§ 1.9. Закон сохранения массы вещества.....	18
§ 1.10. Закон постоянства состава вещества.....	19
§ 1.11. Газовые законы. Закон Авогадро. Молярный объем газа.....	20
Глава 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМОВ.....	24
§ 2.1. Открытие Д.И. Менделеевым периодического закона.....	24
§ 2.2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.....	26
§ 2.3. Ядерная модель строения атомов.....	29
§ 2.4. Состав атомных ядер. Ядерные реакции.....	30
§ 2.5. Современная модель состояния электрона в атоме.....	33
§ 2.6. Строение электронных оболочек атомов.....	35
§ 2.7. Электронные формулы.....	36
§ 2.8. Теоретическое обоснование периодической системы элементов. Д.И. Менделеева.....	39
§ 2.9. Периодический закон и периодическая система элементов в свете учения о строении атомов.....	40
§ 2.10. Периодичность свойств атомов.....	43
§ 2.11. Значение периодического закона и теории строения атомов.....	45
§ 2.12. Решение типовых задач.....	47
Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	50
§3.1. Ковалентная связь.....	50
§ 3.2. Свойства ковалентной связи.....	53
§ 3.3. Ионная связь.....	56
§ 3.4. Полярные и неполярные молекулы.....	58
§ 3.5. Металлическая связь.....	60
§ 3.6. Водородная связь.....	61

§ 3.7. Типы кристаллических решеток.....	62
§ 3.8. Структурные формулы.....	63
§ 3.9. Степень окисления.....	64
§ 3.10. Химическая связь и валентность.....	67

Глава 4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....71

§ 4.1. Скорость химических реакций.....	71
§ 4.2. Факторы, влияющие на скорость реакции.....	72
§ 4.3. Энергия активации.....	73
§ 4.4. Понятие о катализе и катализаторах.....	74
§ 4.5. Необратимые и обратимые реакции.....	77
§ 4.6. Химическое равновесие.....	78
§ 4.7. Принцип Ле Шателье.....	79

Глава 5. РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ.....81

§ 5.1. Численное выражение состава растворов.....	81
§ 5.2. Растворимость веществ в воде.....	82
§ 5.3. Тепловые явления при растворении.....	84
§ 5.4. Электролиты и неэлектролиты.....	86
§ 5.5. Теория электролитической диссоциации.....	87
§ 5.6. Механизм диссоциации.....	88
§ 5.7. Гидратация ионов.....	88
§ 5.8. Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах.....	89
§ 5.9. Степень диссоциации.....	91
§ 5.10. Сильные и слабые электролиты.....	92
§ 5.11. Реакции ионного обмена.....	93
§ 5.12. Диссоциация воды. рН.....	94

Глава 6. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....96

§ 6.1. Оксиды.....	96
§ 6.2. Кислоты.....	98
§ 6.3. Основания.....	100
§ 6.4. Соли.....	102
§ 6.5. Гидролиз солей.....	105
§ 6.6. Связь между классами неорганических соединений.....	109

Глава 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....110

§7.1. Теория окислительно-восстановительных реакций.....	110
§ 7.2. Важнейшие восстановители и окислители.....	113
§ 7.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	113
§ 7.4. Влияние среды на характер протекания реакций.....	118
§7.5. Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	119
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	122
ТЕСТЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Предмет химии

Химия изучает состав, свойства и превращения веществ, а также явления, которые сопровождают эти превращения.

Одно из первых определений химии как науки дал великий русский ученый М. В. Ломоносов: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел, состав тел, объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит».

Свое оригинальное и очень точное определение химии дал другой великий русский химик Д. И. Менделеев в знаменитой книге «Основы химии». По Менделееву, *химия — это учение об элементах и их соединениях*.

Химия относится к естественным наукам, которые изучают окружающий нас мир. Она тесно связана с другими естественными науками: физикой, биологией, геологией. Многие разделы современной науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия. Химия тесно связана также с другими отраслями науки и техники. В ней широко применяются математические методы, используются расчеты и моделирование процессов с помощью компьютерных технологий. В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из которых, кроме отмеченных выше, неорганическая химия, органическая химия, химия полимеров, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и другие.

Объектом изучения химии являются вещества. Обычно их подразделяют на *смеси и чистые вещества*. Среди последних выделяют *простые и сложные*. Простых веществ известно более 400, а сложных веществ — намного больше: несколько сот тысяч, относящихся к неорганическим, и несколько миллионов органических.

Курс химии, изучаемый на подготовительном факультете, можно разделить на три основные части: общую, неорганическую и органическую химию. *Общая химия* рассматривает основные химические понятия, а также важнейшие закономерности, связанные с химическими превращениями. Эта часть включает основы из различных разделов современной науки: физической химии, химической кинетики, электрохимии, структурной химии и др. *Неорганическая химия* изучает свойства и превращения неорганических (минеральных) веществ. *Органическая химия* изучает свойства и превращения органических веществ.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 1.1. Атомно-молекулярное учение в химии

Атомно-молекулярное учение развил и впервые применил в химии великий русский ученый М. В. Ломоносов. Основные положения этого учения изложены в работе «Элементы математической химии» (1741) и ряде других. Сущность учения Ломоносова можно свести к следующим положениям.

1. Все вещества состоят из «корпускул» (так Ломоносов называл молекулы).

2. Молекулы состоят из «элементов» (так Ломоносов называл атомы).

3. Частицы — молекулы и атомы — находятся в непрерывном движении. Тепловое состояние тел есть результат движения их частиц.

4. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, молекулы сложных веществ — из различных атомов.

Через 67 лет после Ломоносова атомистическое учение в химии применил английский ученый Джон Дальтон. Он изложил основные положения атомистики в книге «Новая система химической философии» (1808). В своей основе учение Дальтона повторяет учение Ломоносова. Вместе с тем оно развивает его дальше, поскольку Дальтон впервые пытался установить атомные массы известных тогда элементов. Однако Дальтон отрицал существование молекул у простых веществ, что по сравнению с учением Ломоносова является шагом назад. По Дальтону, простые вещества состоят только из атомов и лишь сложные вещества — из «сложных атомов» (в современном понимании — молекул). Следует отметить, что отрицание Дальтоном существования молекул простых веществ мешало дальнейшему развитию химии. Атомно-молекулярное учение в химии окончательно утвердилось лишь в середине XIX в. На международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты определения понятий молекулы и атома. **Молекула — это наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением.**

Атом — наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул простых и сложных веществ. Химические свойства элемента определяются строением его атома. Отсюда следует определение атома, соответствующее современным представлениям:

Атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Согласно современным представлениям из молекул состоят вещества в газообразном и парообразном состоянии. В твердом состоянии из молекул состоят лишь вещества, кристаллическая решетка которых имеет *молекулярную структуру*. Например, органические вещества, неметаллы (за небольшим исключением), оксид углерода (IV), вода. Большинство же твердых неорганических веществ не имеет молекулярной структуры: их решетка

состоит не из молекул, а из других частиц (ионов, атомов); они существуют в виде макротел (кристалл хлорида натрия, друза кварца, кусок меди и др.). Не имеют молекулярной структуры соли, оксиды металлов, алмаз, кремний, металлы.

Химическая связь между молекулами у вещества с молекулярной структурой менее прочная, чем между атомами, поэтому их температуры плавления и кипения сравнительно низкие. У веществ с немолекулярной структурой химическая связь между частицами весьма прочная, поэтому их температуры плавления и кипения высокие. Современная химия изучает свойства микрочастиц (атомов, молекул, ионов и др.) и макротел.

§ 1.2. Химические элементы

Атомно-молекулярное учение позволило объяснить основные понятия и законы химии.

С точки зрения атомно-молекулярного учения химическим элементом называется каждый отдельный вид атомов. Важнейшей характеристикой атома является положительный заряд его ядра, численно равный порядковому номеру элемента. Значение заряда ядра служит отличительным признаком для различных видов атомов, что позволяет дать более полное определение понятия элемента:

Химический элемент — определенный вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Известно 109 элементов. В честь автора периодического закона Д. И. Менделеева 101-й химический элемент назван менделевием. Название 105-го элемента — Дубний — дано в честь Объединенного института ядерных исследований в г. Дубне, где и был синтезирован этот элемент. В настоящее время продолжают работы по искусственному получению химических элементов с более высокими порядковыми номерами.

Все элементы обычно делят на *металлы* и *неметаллы*. Однако это деление условно.

Важной характеристикой элементов является их распространенность в земной коре, т.е. в верхней твердой оболочке Земли, толщина которой принята условно равной 16 км. Распределение элементов в земной коре изучает геохимия — наука о химии Земли. Геохимик А. П. Виноградов составил таблицу среднего химического состава земной коры. Согласно этим данным самым распространенным элементом является кислород — 47,2% массы земной коры, затем следует кремний — 27,6%, алюминий — 8,8%, железо — 5,1%, кальций — 3,6%, натрий — 2,64%, калий — 2,6%, магний — 2,1%, водород — 0,15%.

Из приведенных цифр видно, что элементы распространены в земной коре крайне неравномерно. Перечисленные 9 элементов составляют 99,79% массы земной коры, все остальные — лишь 0,21%. Как впервые установил Д. И. Менделеев, наибольшее распространение в природе имеют элементы «малого

атомного веса (атомной массы), в организмах же исключительно преобладают легчайшие (*H, C, N, O*)». В космосе также наиболее распространены самые легкие элементы — водород и гелий.

§ 1.3. Классификация веществ. Аллотропия

Все вещества, являющиеся предметом изучения химии, подразделяются на смеси и чистые вещества. *Смеси* состоят из нескольких веществ, каждое из которых сохраняет свои индивидуальные свойства и может быть выделено в чистом виде.

В дальнейшем распространенность химических элементов в земной коре (литосфере, без океана и атмосферы) дается по А.П.Виноградову.

Смеси могут быть *гомогенными* (однородными) и *гетерогенными* (неоднородными). Примером гомогенной смеси могут служить растворы, гетерогенной — бетон, смесь сахара и соли и т. д.

Для получения чистых химических веществ (в дальнейшем будем называть их просто веществами) используются различные химические и физические методы очистки. Однако на практике любое вещество содержит какое-то количество примесей. При высокой степени очистки содержание последних настолько мало, что практически не влияет на химические и физические свойства веществ.

Химические вещества подразделяются на простые и сложные.

Простые вещества — это вещества, образованные из атомов одного элемента.

Например, простое вещество уголь образовано атомами элемента углерода, простое вещество железо — атомами элемента железа, простое вещество *азот* — атомами элемента азота.

Сложные вещества, или химические соединения, — это вещества, образованные атомами разных элементов.

Так, оксид меди (II) образован атомами элементов меди и кислорода, вода — атомами элементов водорода и кислорода. Понятие «простое вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Простое вещество характеризуется определенной плотностью, растворимостью, температурами плавления и кипения и т. п. Эти свойства относятся к совокупности атомов, и для разных простых веществ они различны. Химический элемент характеризуется определенным положительным зарядом ядра атома (порядковым номером), степенью окисления, изотопным составом и т. д. Свойства элементов относятся к его отдельным атомам. Сложные вещества состоят не из простых веществ, а из элементов. Например, вода состоит не из простых веществ водорода и кислорода, а из элементов водорода и кислорода. Названия элементов обычно совпадают с названиями соответствующих им простых веществ (исключения: углерод и одно из простых веществ кислорода — озон). Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется *аллотропией*, а

образующиеся вещества — аллотропными видоизменениями или модификациями. Так, элемент кислород образует две аллотропные модификации — кислород и озон; элемент углерод — три: алмаз, графит и карбин; несколько модификаций образует элемент фосфор. Явление аллотропии вызывается двумя причинами: 1) различным числом атомов в молекуле (например, кислород O_2 и озон O_3) или 2) образованием различных кристаллических форм (например, алмаз, графит и карбин).

§ 1.4. Относительная атомная масса

Современные методы исследования позволяют определить чрезвычайно малые массы атомов с большой точностью. Так, например, масса атома водорода составляет $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода — $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, углерода — $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. В химии традиционно используются не абсолютные значения атомных масс, а относительные. В 1961 г. за единицу атомной массы принята атомная единица массы (сокращенно а.е.м.), которая представляет собой $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C . Большинство химических элементов имеют атомы с различной массой. Поэтому

Относительной атомной массой A_r химического элемента называется величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительные атомные массы элементов обозначают A_r , где индекс r — начальная буква английского слова relative — относительный. Записи $A_r(H)$, $A_r(O)$, $A_r(C)$ означают: относительная атомная масса водорода, относительная атомная масса кислорода, относительная атомная масса углерода. Например:

$$A_r(H) = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1/12 \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 1,0079$$

$$A_r(O) = \frac{2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1/2 \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 15,9994$$

Относительная атомная масса — одна из основных характеристик химического элемента. Современные значения атомных масс приведены в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

§ 1.5. Относительная молекулярная масса

Относительной молекулярной массой M_r вещества называется величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительная молекулярная масса численно равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества. Она легко подсчитывается по формуле вещества. Например, $M_r(H_2O)$ складывается из

$$2A_r(H) = 2 * 1,00797 = 2,01594$$

$$A_r(O) = 1 * 15,9994 = 15,9994$$

$$M_r(H_2O) = 18,01534$$

Значит, относительная молекулярная масса воды равна 18,01534 или, округленно, 18.

Относительная молекулярная масса показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше 1/12 массы атома ^{12}C . Так, молекулярная масса воды равна 18. Это означает, что масса молекулы воды в 18 раз больше, чем 1/12 массы атома ^{12}C . Относительная молекулярная масса — одна из основных характеристик вещества.

§ 1.6. Моль. Молярная масса

В Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят *моль*.

Моль — это количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и других), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Зная массу одного атома углерода ($1,993 \times 10^{-26}$ кг), можно вычислить число атомов N_A 0,012 кг углерода

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{1,993 * 10^{-26} \text{ кг}} = 6,02 * 10^{23} \text{ 1/моль}$$

Если в состав молекулы входят атомы определенного изотопа, что всегда указывается (например, $H^{37}Cl$), то при расчете относительной молекулярной массы используется масса данного изотопа.

Это число называется *постоянной Авогадро* (обозначение N_A , размерность 1/моль), показывает число структурных единиц в 1 моль любого вещества.

Молярная масса — величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества.

Она имеет размерность кг/моль или г/моль; обычно ее обозначают буквой M . Молярную массу вещества легко вычислить, зная массу молекулы. Так, если масса молекулы воды равна $2,99 \times 10^{-26}$ кг, то молярная масса $M_r(H_2O) = 2,99 \times 10^{-26} \text{ кг} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} = 0,018 \text{ кг/моль}$, или 18 г/моль. В общем случае молярная масса вещества, выраженная в г/моль, численно равна относительной

атомной или относительной молекулярной массе этого вещества. Например, относительные атомные и молекулярные массы С, Fe, H₂O соответственно равны 12, 56, 18, а их молярные массы составляют соответственно 12 г/моль, 56 г/моль, 32 г/моль, 18 г/моль. Молярная масса может быть подсчитана для веществ как в молекулярном, так и в атомном состоянии. Например, относительная молекулярная масса водорода $M_r(\text{H}_2) = 2$, а относительная атомная масса водорода $A_r(\text{H}) = 1$. Количество вещества, определенное числом структурных единиц (N_A), в обоих случаях одинаково — 1 моль. Однако молярная масса молекулярного водорода 2 г/моль, а молярная масса атомного водорода 1 г/моль. Один моль атомов, молекул или ионов содержит число этих частиц, равное постоянной Авогадро, например:

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль атомов } {}^{12}\text{C} &= 6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов } {}^{12}\text{C} \\ 1 \text{ моль молекул } \text{H}_2\text{O} &= 6,02 \times 10^{23} \text{ молекул } \text{H}_2\text{O} \\ 1 \text{ моль ионов } \text{SO}_4^{2-} &= 6,02 \times 10^{23} \text{ ионов } \text{SO}_4^{2-} \end{aligned}$$

Масса и количество вещества — понятия разные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество вещества — в молях. Между массой вещества (m , г), количеством вещества (n , моль) и молярной массой (M_r , г/моль) существуют простые соотношения:

$$\begin{aligned} m &= nM, \\ n &= \frac{m}{M}, \\ M &= \frac{m}{n}. \end{aligned}$$

По этим формулам легко вычислить массу определенного количества вещества, или определить количество вещества в известной массе его, или найти молярную массу вещества

§ 1.7. Химические знаки, формулы и уравнения

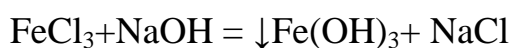
Элементы принято обозначать *химическими знаками* (символами). Символ элемента состоит из первой буквы или первой и одной из следующих букв латинского названия элемента; первая буква всегда прописная, вторая — строчная. Например, латинское название водорода — Hydrogenium, обозначение — H, кислорода — Oxygenium — O, алюминия — Aluminium — Al, железа — Ferrum — Fe, цинка — Zincum — Zn и т. д.

Состав сложных веществ изображается при помощи *химических формул*. Например, формула H₂SO₄ показывает, что это сульфатная кислота; 1 моль ее образован из 2 моль атомов водорода, 1 моль атомов серы и 4 моль атомов кислорода.

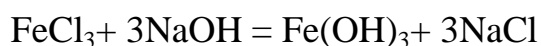
Формулами обозначаются и молекулы простых веществ, если известно, из скольких атомов состоит молекула. Например, H_2 , O_2 , F_2 . Однако если простое вещество имеет атомную или металлическую структуру или неизвестен атомный состав молекулы, то его изображают химическим знаком элемента. Например, He , Al , C . Химическую формулу вещества можно установить по результатам анализа его состава.

Химические уравнения записывают с помощью химических формул и знаков. Они служат для изображения химических реакций и отражают закон сохранения массы веществ. В каждом уравнении имеется две части, соединенные знаком равенства. В левой части записывают формулы веществ, вступающих в реакцию, в правой — формулы веществ, образующихся в результате реакции. Число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым.

Составим, например, уравнение реакции взаимодействия хлорида железа (III) с гидроксидом натрия. Первоначально запишем схему этой реакции, т. е. формулы исходных и конечных веществ реакции, указав стрелкой ее направление:



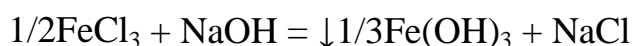
Чтобы уравнивать число атомов железа, натрия, хлора, кислорода и водорода в левой и правой частях уравнения, надо перед формулами $NaCl$ и $NaOH$ поставить коэффициент 3:



В полученном уравнении число атомов каждого элемента в левой части равно числу тех же атомов в правой. Это означает, что это уравнение удовлетворяет закону сохранения массы веществ, следовательно, написано правильно. Коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях химических реакций называют *стехиометрическими коэффициентами*.

Стехиометрия — раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные отношения между реагирующими веществами. *Стехиометрические количества* — это количества веществ, которые соответствуют уравнению реакции или формуле. *Стехиометрические расчеты* — это расчеты по химическим формулам и уравнениям, в также вывод формул веществ и уравнений реакций.

Коэффициенты в обеих частях химического уравнения можно увеличивать или уменьшать в одно и то же число раз. Так, если уравнивать коэффициенты исходя из одного моля гидроксида натрия, то уравнение примет вид



В этом случае оно также будет правильным, так как соблюдается закон сохранения массы веществ. Коэффициент 1 обычно опускается.

Таким образом, подбор коэффициентов в химическом уравнении осуществляется с помощью простых рассуждений после того, как записана схема реакции. При подборе коэффициентов для уравнений окислительно-восстановительных реакций удобно пользоваться другими приемами.

По химическим формулам и уравнениям производят различные количественные расчеты в промышленном и сельскохозяйственном производствах, а также в лабораторной практике.

§ 1.8. Химические реакции. Классификация реакций

Вещества, взаимодействуя друг с другом, подвергаются различным изменениям и превращениям. Например, бериллий, взаимодействуя с кислородом воздуха при температуре свыше 500°C , превращается в оксид бериллия; уголь, сгорая, образует углекислый газ, и т. п.

Явления, при которых одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами, и при этом не происходит изменения состава ядер атомов, называются химическими.

В некоторых учебных пособиях по химии (особенно по органической химии) в уравнениях реакции вместо знака равенства пользуются стрелкой.

Окисление на воздухе, горение, получение металлов из руд, ржавление железа — все это химические явления. Иначе их называют *химическими превращениями, химическими реакциями* или *химическими взаимодействиями*.

Следует различать химические и физические явления.

При физических явлениях изменяется форма или физическое состояние веществ или образуются новые вещества за счет изменения состава ядер атомов.

Например, при взаимодействии газообразного аммиака с жидким азотом аммиак переходит вначале в жидкое, а затем в твердое состояние. Это не химическое, а физическое явление, так как состав веществ (и азота, и аммиака) не меняется. Некоторые явления, приводящие к образованию новых веществ, относятся к физическим. Таковы, например, ядерные реакции, в результате которых из атомов одних элементов образуются атомы других. Такие явления изучает *ядерная физика*.

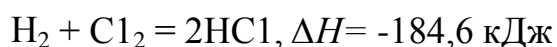
Физические явления, как и химические реакции, широко распространены: протекание электрического тока по металлическому проводнику (проволоке), ковка и плавление металла, выделение теплоты, превращение воды в лед или пар и т. д.

Химические явления всегда сопровождаются физическими. Например, при сгорании магния выделяются теплота и свет, в гальваническом элементе в результате химических реакций возникает электрический ток.

В соответствии с атомно-молекулярным учением и законом сохранения массы при химических реакциях из атомов вступивших в реакцию веществ образуются новые вещества (как простые, так и сложные), причем общее число атомов каждого элемента всегда остается постоянным.

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

I. По признаку выделения или поглощения теплоты. Реакции, протекающие с выделением теплоты, называют *экзотермическими*. Например, реакция образований хлороводорода из водорода и хлора



Реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды, называются *эндотермическими*. Например, реакция образования оксида азота (II) из азота и кислорода, которая протекает при высокой температуре:



Количество выделенной или поглощенной в результате реакции теплоты называют *тепловым эффектом процесса*. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты различных процессов, называется *термохимией*.

Химические уравнения, в которых приводятся тепловые эффекты реакций, называются *термохимическими*. В таких уравнениях коэффициенты при формулах означают количества соответствующих веществ и поэтому могут быть дробными числами.

Так как тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления, то условились его приводить для стандартных условий: температура 25°C (298 или, точнее, 298,15 К) и давление $p = 101\,325 \text{ Па} \approx 101,3 \text{ кПа}$. В термохимических уравнениях также указывается состояние веществ: кристаллическое (к), жидкое (ж), газообразное (г), растворенное (р) и др. Тепловой эффект принято обозначать ΔH (читается «дельта аш»), выразить в килоджоулях (кДж) и относить к тому количеству вещества, которое определено уравнением реакции. Знаки тепловых эффектов считаются положительными у эндотермических процессов (теплота поглощается, $\Delta H > 0$) и отрицательными у экзотермических процессов (теплота выделяется, $\Delta H < 0$).

Поясним смысл теплового эффекта реакции ΔH . Каждое вещество обладает определенной *энтальпией* (теплосодержанием). Энтальпия (ее обозначают латинской буквой H) является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении ΔH представляет собой разность энтальпий конечных продуктов

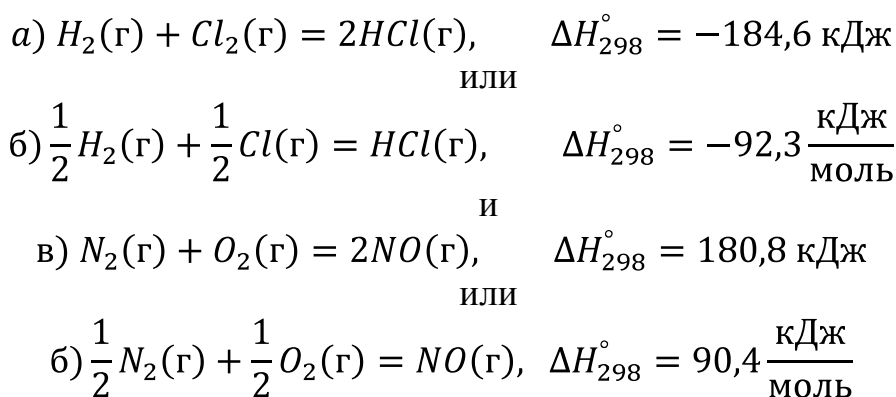
реакции (обозначается $H_{\text{кон}}$) и исходных реагирующих веществ (обозначается $H_{\text{исх}}$), т. е.

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{исх}} \quad (1.4)$$

В этом физический смысл величины ΔH (здесь греческая буква Δ — дельта означает разность). Для изобарных реакций часто используют термин «энтальпия процесса» вместо термина «тепловой эффект».

Если все конечные продукты реакции и исходные вещества находятся в *стандартных состояниях* ($T = 298 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$), то ΔH называют *стандартной энтальпией процесса* и обозначают ΔH°_{298} или только с верхним индексом — ΔH°

Согласно сказанному, термохимические уравнения экзотермической реакции образования хлороводорода и эндотермической реакции образования оксида азота (II) из соответствующих простых веществ, при стандартных условиях запишутся так:



Уравнения (б) означают, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в 1 моль газообразного хлороводорода при стандартных условиях сопровождается выделением 92,3 кДж теплоты, а превращение 0,5 моль газообразного азота и 0,5 моль газообразного кислорода в 1 моль газообразного оксида азота (II) при стандартных условиях сопровождается поглощением 90,4 кДж теплоты. В уравнениях (а) этих реакций слово «моль» опущено, так как ΔH относится не к одному молю, а к двум. Знак минус перед значением ΔH для экзотермических реакций означает, что запаса энергии в продуктах реакции меньше, чем в исходных веществах. Знак плюс перед значением ΔH для эндотермических реакций указывает на то, что, поглотив теплоту из внешней среды, продукты реакции увеличили свою энергию по сравнению с исходными веществами.

Очевидно, что если реакция соединения протекает с выделением теплоты, то обратная ей реакция — реакция разложения — будет идти с поглощением теплоты. Если же реакция соединения протекает с поглощением теплоты, то обратная ей реакция разложения будет протекать с выделением теплоты. Так, в первом примере ΔH°_{298} образования 1 моль хлороводорода равно $-92,3 \text{ кДж}$, а ΔH°_{298} разложения хлороводорода равно $+92,3 \text{ кДж}$; во втором примере ΔH°_{298}

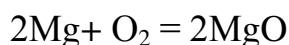
образования 1 моль оксида азота (II) равно +90,4 кДж, а ΔH°_{298} разложения 1 моль того же оксида азота (II) равно —90,4 кДж.

Тепловой эффект химических реакций измеряют с помощью специальных приборов — *калориметров*. Их устройство описывается в курсах физики и физической химии.

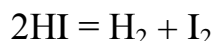
2. По признаку изменения числа исходных и конечных веществ. Реакции, в результате которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое вещество, называются *реакциями соединения*. Например, взаимодействие хлороводорода с аммиаком:



или образование оксида магния из простых веществ:



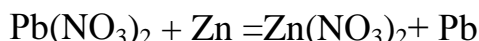
Реакции, в результате которых из одного вещества образуется несколько новых веществ, называют *реакциями разложения*. Например, разложение иодида водорода:



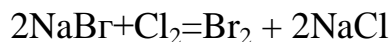
или разложение перманганата калия:



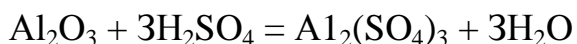
Реакции между простыми и сложными веществами, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества, называются *реакциями замещения*. Например, замещение свинца цинком в нитрате свинца (II):



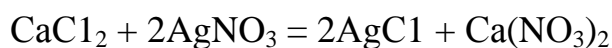
или вытеснение брома хлором:



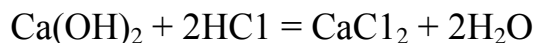
Реакции, в результате которых два вещества обмениваются своими составными частями, образуя два новых вещества, называются *реакциями обмена*. Например, взаимодействие оксида алюминия с сульфатной кислотой:



или взаимодействие хлорида кальция с нитратом серебра:



или взаимодействие основания с кислотой:



3. По признаку обратимости. Выделяют реакции обратимые и необратимые.

4. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Различают реакции, протекающие без изменения степеней окисления атомов и с изменением степеней окисления атомов (окислительно-восстановительные).

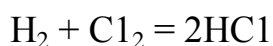
§ 1.9. Закон сохранения массы вещества

Рассмотрим в свете атомно-молекулярного учения основные законы химии: сохранения массы веществ, постоянства состава, объемных отношений и закон Авогадро. Эти законы подтверждают атомно-молекулярное учение — основу новой химии. В свою очередь, атомно-молекулярное учение объяснило основные законы химии.

Закон сохранения массы веществ впервые сформулирован в 1748 г. М. В. Ломоносовым. Позднее (в 1756 г.) он экспериментально обосновал этот закон. Современная формулировка закона такова:

Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Независимо от Ломоносова этот закон сформулировал в 1789 г. французский химик А. Л. Лавуазье. Он также получил экспериментальные доказательства закона, изучив многие реакции окисления металлов. Закон сохранения массы веществ может быть объяснен с точки зрения атомно-молекулярного учения так: при химических реакциях атомы не исчезают и не могут возникнуть из ничего; общее число атомов остается постоянным до и после реакции. Например, при взаимодействии двухатомных молекул водорода и хлора должно образоваться столько молекул HCl , чтобы число атомов водорода и хлора осталось равным двум, т. е. две молекулы:



И поскольку атомы имеют постоянную массу, не меняется и масса веществ до и после реакции. Закон сохранения массы веществ М. В. Ломоносов связывал с законом сохранения энергии (количества движения). Он

рассматривал эти законы в единстве как всеобщий закон природы и сформулировал его (1748) следующим образом: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Таким образом, законы сохранения массы веществ и сохранения энергии — это две стороны единого закона природы — закона вечности материи и ее движения. Взгляды Ломоносова подтверждены современной наукой. Взаимосвязь массы и энергии (она рассматривается в физике) выражается уравнением Эйнштейна:

$$E = m c^2$$

где E — энергия; m — масса; c — скорость света в вакууме. Закон сохранения массы веществ дает материальную основу для составления уравнений химических реакций. Опираясь на него, можно производить расчеты по химическим уравнениям.

§ 1.10. Закон постоянства состава вещества

К основным законам химии относится *закон постоянства состава*:
всякое чистое вещество независимо от способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Рассмотрим, например, состав оксида углерода (IV) (углекислого газа) CO_2 . Он состоит из углерода и кислорода (качественный состав). Содержание углерода в CO_2 27,27%, кислорода — 72,73% (количественный состав). Получить углекислый газ можно многими способами: синтезом из углерода и кислорода, из оксида углерода (II) и кислорода, действием кислот на карбонаты и др. Во всех случаях чистый оксид углерода (IV) будет иметь приведенный выше состав независимо от способа получения.

Атомно-молекулярное учение позволяет объяснить закон постоянства состава. Поскольку атомы имеют постоянную массу, то и массовый состав вещества в целом постоянен.

Закон постоянства состава впервые сформулировал французский ученый-химик Ж. Пруст в 1808 г. Он писал: «От одного полюса Земли до другого соединения имеют одинаковый состав и одинаковые свойства».

Никакой разницы нет между оксидом железа из Южного полушария и Северного. Малахит из Сибири имеет тот же состав, как и малахит из Испании. Во всем мире есть лишь одна киноварь». В этой формулировке закона, как и в

приведенной выше, подчеркивается постоянство состава соединения независимо от способа получения и места нахождения.

Развитие химии показало, что наряду с *соединениями постоянного состава* существуют *соединения переменного состава*. По предложению Н. С. Курнакова первые названы *дальтонидами* (в память английского химика и физика Дж. Дальтона), вторые — *бертоллидами* (в память французского химика К. Л. Бертолле, предвидевшего такие соединения). Состав дальтонидов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например H_2O , HCl , CCl_4 , CO_2 . Состав бертоллидов изменяется и не отвечает стехиометрическим отношениям. Например, состав оксида урана (IV) обычно выражают формулой UO_3 . На самом деле он имеет состав от $UO_{2,5}$ до UO_3 . Оксид ванадия (II) может иметь, в зависимости от условий получения, состав от $VO_{0,9}$ до $VO_{1,3}$. Бертоллиды встречаются среди оксидов, гидридов, сульфидов, нитридов, карбидов (соединения с углеродом), силицидов (соединения с кремнием) и других неорганических веществ, имеющих кристаллическую структуру.

В связи с наличием соединений переменного состава в современную формулировку закона постоянства состава следует внести уточнение.

Состав соединений молекулярной структуры, т. е. состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения.

Например, состав оксида ванадия(V) зависит от температуры и давления кислорода, применяемого при синтезе. Надо также учитывать изотопный состав элементов: обычная вода, например, содержит 11,19% водорода, а тяжелая вода — 20%.

§ 1.11. Газовые законы. Закон Авогадро. Молярный объем газа

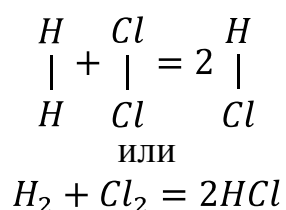
Поскольку газы являются наиболее простым объектом для исследования, то их свойства и реакции между газообразными веществами изучены наиболее полно.

Французский ученый Ж. Л. Гей-Люссак установил *закон объемных отношений*:

Объемы вступающих в реакцию газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) относятся друг к другу как простые целые числа.

Например, 1 л хлора соединяется с 1 л водорода, образуя 2 л хлороводорода; 2 л оксида серы (IV) соединяются с 1 л кислорода, образуя 2 л оксида серы (VI).

Этот закон позволил итальянскому ученому А. Авогадро предположить, что молекулы простых газов (водорода, кислорода, азота, хлора и др.) состоят из двух одинаковых атомов. При соединении водорода с хлором их молекулы распадаются на атомы, а последние образуют молекулы хлороводорода. Но поскольку из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуются две молекулы хлороводорода, объем последнего должен быть равен сумме объемов исходных газов, т. е.



Таким образом, объемные отношения легко объясняются, если исходить из представления о двухатомности молекул простых газов (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 и др.). Это служит, в свою очередь, доказательством двухатомности молекул этих веществ.

Изучение свойств газов позволило А. Авогадро высказать гипотезу, которая впоследствии была подтверждена опытными данными, а потому стала называться *законом Авогадро*:

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

Из закона Авогадро вытекает важное следствие: при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объем. Этот объем можно вычислить, если известна масса 1 л газа. При нормальных условиях, т. е. температуре 273 К (0 °С) и давлении 101 325 Па, масса 1 л водорода равна 0,09 г, молярная масса его равна $1,008 \cdot 2 = 2,016$ г/моль. Тогда объем, занимаемый 1 моль водорода, равен

$$2,016 \text{ г/моль} / 0,09 \text{ г/л} = 22,4 \text{ л/моль.}$$

При тех же условиях масса 1 л кислорода 1,429 г; молярная масса 32 г/моль. Тогда объем равен

$$32 \text{ г/моль} / 1,429 \text{ г/л} = 22,4 \text{ л/моль.}$$

Следовательно,

При нормальных условиях 1 моль различных газов занимает объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа.

Молярный объем газа — это отношение объема вещества к количеству этого вещества:

$$V_m = \frac{V}{n},$$

где V_m —молярный объем газа (размерность м³/моль или л/моль); V — объем вещества системы; n — количество вещества системы. Пример записи: V_m газа (н.у.) = 22,4 л/моль.

В 1860 г. на международном съезде химиков в г. Карлсруэ учение Авогадро получило всеобщее признание. Съезд дал сильный толчок развитию атомно-молекулярного учения. Но особенно бурное развитие оно получило после открытия Д. И. Менделеевым периодического закона химических элементов.

На основании закона Авогадро определяют молярные массы газообразных веществ. Чем больше масса молекул газа, тем больше масса одного и того же объема газа. В равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул, а следовательно, и молей газов. Отношение масс равных объемов газов равно отношению их молярных масс:

$$m_1 : m_2 = M_1 : M_2$$

где m_1 — масса определенного объема первого газа; m_2 — масса такого же объема второго газа; M_1 и M_2 — молярные массы первого и второго газов.

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (взятого при тех же условиях) называется плотностью первого газа по второму (обозначается буквой D):

$$\frac{M_1}{M_2} = D, \text{ отсюда } M_1 = M_2 D$$

Обычно плотность газа определяют по отношению к самому легкому газу — водороду (обозначают D_{H_2}). Молярная масса водорода равна 2,016 г/моль или приблизительно 2 г/моль. Поэтому получаем

$$M = 2D_{H_2}.$$

Молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по водороду.

Часто плотность газа определяют по отношению к воздуху (D_B). Хотя воздух является смесью газов, все же говорят о его средней молярной массе. Она равна 29 г/моль. В этом случае молярная масса определяется выражением

Определение молекулярных масс показало, что молекулы простых газов состоят из двух атомов, а молекулы благородных газов — из одного атома. Для благородных газов понятия «молекула» и «атом» равнозначны. Однако молекулы некоторых других простых веществ состоят из трех и более атомов, например молекулы озона O_3 , фосфора P_4 , паров серы при невысоких температурах S_8 . На основании закона Авогадро осуществляют различные расчеты — вычисление объема, массы, плотности газов при нормальных условиях, молярной массы газообразных веществ, а также относительной плотности газов. Для решения расчетных химических задач, связанных с газообразными веществами, часто приходится использовать газовые законы, которые изучаются в школьном курсе физики. Не рассматривая их здесь подробно, запишем лишь формулировки и формулы, необходимые для расчетов.

Закон Бойля — Мариотта: *при постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым он находится. Отсюда*

$$pV = \text{const},$$

где p — давление, V — объем газа.

Закон Гей-Люссака — *при постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре, т. е.*

$$V/T = \text{const}$$

где T — температура в К (Кельвинах).

Объединенный газовый закон Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV/T = \text{const}$$

Эта формула обычно употребляется для вычисления объема газа при данных условиях, если известен его объем при других условиях. Если осуществляется переход от нормальных условий (или к нормальным условиям), то эту формулу записывают следующим образом:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0},$$

где p_0 , V_0 , T_0 —давление, объем газа и температура при нормальных условиях ($p_0 = 101\,325$ Па, $T_0 = 273$ К).

Если известны масса или количество газа, а надо вычислить его объем, или наоборот, используют *уравнение Менделеева — Клапейрона*:

$$pV=nRT$$

или

$$pV=m/M \times RT,$$

где n — количество вещества газа, моль; m — масса, г; M — молярная масса газа, г/моль; R — универсальная газовая постоянная. $R = 8,31$ Дж/(моль \times К).

Глава 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМОВ

§ 2.1. Открытие Д.И. Менделеевым периодического закона

Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона и построение периодической системы элементов явились результатом его длительной и напряженной научной работы. Периодический закон и периодическая система элементов — величайшее достижение химической науки, основа современной химии.

В качестве главной характеристики атома при построении периодической системы была принята его атомная масса. В своей книге «Основы химии» Д. И. Менделеев писал: «*Масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства...* Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами (массами) с другой».

Предшественники Д. И. Менделеева (Иоганн Доберейнер, Джон Ньюлендс, Лотар Майер и др.) сравнивали только сходные элементы, а потому и не смогли открыть периодический закон.

В отличие от них Д. И. Менделеев обнаружил периодическое изменение свойств элементов с изменением значений их атомных масс, сравнивая между собой несходные естественные группы элементов. В то время были известны такие группы элементов, как, например, галогены, щелочные и щелочно-земельные металлы. Менделеев следующим образом выписал и сопоставил элементы этих групп, расположив их в порядке возрастания значений атомной массы:

$$F = 19 \quad Cl = 35,5 \quad Br = 80 \quad I = 127$$

$$Na = 23 \quad K = 39 \quad Rb = 85 \quad Cs = 133$$

$$Mg = 24 \quad Ca = 40 \quad Sr = 87 \quad Ba = 137$$

«В этих трех группах видна сущность дела, — писал Д. И. Менделеев. — Галогены обладают меньшим атомным весом (массой), чем щелочные металлы, а эти последние меньшим, чем щелочноземельные». Значит, в непрерывном ряду элементов, расположенных в порядке возрастания атомной массы, вслед за фтором должны стоять натрий и магний, за хлором — калий и кальций, за бромом — рубидий и стронций, за иодом — цезий и барий. Непрерывный ряд элементов можно изобразить так:

$$F \quad Na \quad Mg \quad Cl \quad K \quad Ca \quad Br \quad Rb \quad Sr \quad I \quad Cs \quad Ba$$

$$''' 19' 23' 24' \quad '' 35,5' 39' 40' \quad '' 80' 85' 87' \quad '' 127' 133' 137'''$$

Отсюда видно, что резкое изменение свойств при переходе от галогена к щелочному металлу и уменьшение основных свойств при переходе от щелочного металла к щелочно-земельному периодически повторяется, «если эти элементы расположить в порядке по величине их атомного веса». Это периодическое изменение свойств элементов обнаруживается независимо от того, сколько элементов отсутствует в ряду между магнием и хлором, кальцием и бромом, стронцием и иодом.

Оказалось, что и формы соединений элементов также периодически повторяются. Например, оксид лития имеет вид Li_2O . Аналогичную форму оксида имеют повторяющие свойства лития элементы: натрий, калий, рубидий, цезий — $Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O$.

Все это дало возможность Д. И. Менделееву открыть им закон назвать «законом периодичности» и сформулировать следующим образом: «*свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов.* В соответствии этому закону и составлена периодическая система элементов», которая объективно отражает периодический закон. Весь ряд элементов, расположенных в порядке возрастания атомных масс, Д. И. Менделеев разбивает на периоды. Внутри каждого периода закономерно изменяются свойства элементов (например, от щелочного металла до галогена). Размещая периоды так, чтобы выделить сходные элементы, Д. И. Менделеев создал периодическую систему химических элементов. При этом у ряда элементов были исправлены атомные массы, а для 29 еще не открытых элементов оставлены пустые места (прочерки).

Периодическая система элементов является графическим (табличным) изображением периодического закона.

Дата открытия закона и создания первого варианта периодической системы — 1 марта 1869 г. Над усовершенствованием периодической системы элементов Д. И. Менделеев работал до конца жизни.

На основе периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеев пришел к выводу о существовании новых, не открытых еще в то время, элементов; свойства трех из них он подробно описал и дал им условные названия — экабор, экаалюминий и экасилиций. Свойства каждого элемента Д. И. Менделеев определял, исходя из свойств атомоаналогов. Так он называл элементы, окружающие данный элемент в периодической системе. Атомная масса элемента, например магния, вычислялась как среднее арифметическое атомных масс атомоаналогов, т. е.

$$A_r(Mg) = \frac{9,01(Be) + 40,08(Ca) + 22,99(Na) + 26,98(Al)}{4} = 24,76.$$

Такими простыми приемами пользовался Д. И. Менделеев для определения ряда физических свойств *предсказанных элементов*.

Предсказания Д. И. Менделеева блестяще подтвердились. Все три элемента были еще при жизни Д. И. Менделеева открыты, а предсказанные свойства их точно совпали со свойствами, определенными опытным путем. Это привело к всеобщему признанию периодического закона.

Слог «эка» означает «один», здесь — в смысле «первый *аналог*».

«Описаны были мною три элемента, — писал Д. И. Менделеев в «Основах химии», — экабор, экаалюминий и экасилиций, и не прошло 20 лет, как я имел уже величайшую радость видеть все три открытыми и получившими свои имена от тех трех стран, где найдены редкие минералы, их содержащие, и где сделано их открытие: галлия, скандия и германия».

Галлий открыл П. Э. Лекок де Буабодран в 1875 г., скандий — Л. Ф. Нильсон в 1879 г. и германий — И. Винклер в 1886 г. В 1883 г. чешский ученый Б. Браунер доказал, что атомная масса Те равна не 128, а 125, как следовало по закону периодичности. Этих ученых Д. И. Менделеев считал «истинными укрепителями периодического закона».

§ 2.2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

В настоящее время известно более 500 вариантов изображения периодической системы: это различные формы передачи периодического закона.

Первым вариантом системы элементов, предложенным Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 г., был так называемый вариант *длинной формы*. В этом варианте периоды располагались одной строкой. В декабре 1870 г. он опубликовал второй вариант периодической системы — так называемую *короткую форму*. В

этом варианте периоды разбиваются на ряды а группы — на подгруппы (главную и побочную).

В нашей стране наиболее распространен вариант короткой формы периодической системы как более компактный. Однако его существенный недостаток — сочетание в одной группе несходных элементов, т. е. сильное различие свойств элементов главных и побочных подгрупп. Это в какой-то мере «затушевывает» периодичность свойств элементов и затрудняет пользование системой. Поэтому в последнее время стали часто применять, особенно в учебных целях, вариант длинной формы периодической системы Д. И. Менделеева. Основной недостаток этого варианта — растянутость, некомпактность (часть клеток системы пустует). Чтобы сделать ее более компактной, часто выносят лантаноиды из шестого и актиноиды из седьмого периодов, помещая их под системой отдельно. Такой вариант иногда называют *полудлинным*.

Короткий вариант периодической системы состоит из периодов, рядов и групп. Рассмотрим его несколько подробнее.

В периодической системе по горизонтали расположено 7 периодов, из них первые три называются малыми, а остальные — большими. В первом периоде находятся 2 элемента, во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32, в седьмом (незавершенном) — 21 элемент. Каждый период, за исключением первого, начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом (седьмой период — незаконченный).

Все элементы периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются *порядковыми* или *атомными номерами*.

Элементы второго и третьего периодов Менделеев назвал *типическими*. Свойства их закономерно изменяются от типичного металла до благородного газа. Закономерно изменяются в периодах и формы соединений элементов. Периодичности форм соединений Д. И. Менделеев придавал очень большое значение.

В системе 10 рядов. Каждый малый период состоит из одного ряда, каждый большой период — из двух рядов: четного (верхнего) и нечетного (нижнего). В четных рядах больших периодов (четвертом, шестом, восьмом и десятом) находятся одни металлы, и свойства элементов в ряду слева направо изменяются слабо. В нечетных рядах больших периодов (пятого, седьмого и девятого) свойства элементов в ряду слева направо изменяются, как у типических элементов.

Основным признаком, по которому элементы больших периодов разделены на два ряда, является их степень окисления (во времена Менделеева — валентность). Их одинаковые значения дважды повторяются в периоде с ростом атомных масс элементов. Например, в четвертом периоде степени окисления элементов от К до Мп изменяются от +1 до +7, затем следует триада Fe, Co, Ni (это элементы четного ряда), после чего наблюдается такое же возрастание степеней окисления у элементов от Си до Вг (это элементы нечетного ряда). То

же мы видим в остальных больших периодах, исключая седьмой, который состоит из одного (четного) ряда. Дважды повторяются в больших периодах и формы соединений элементов.

В шестом периоде вслед за лантаном располагаются 14 элементов с порядковыми номерами 58—71, называемых *лантаноидами**. Лантаноиды помещены отдельно внизу таблицы, а в клетке звездочкой указано на последовательность их расположения в системе: La - Lu. Химические свойства лантаноидов очень *сходны*. Например, все они являются реакционно-способными металлами,

Слово «лантаноиды» означает «подобные лантану», а «актиноиды» — «подобные актинию». Иногда их называют лантанидами и актинидами, что означает «следующие за лантаном», «следующие за актинием».

реагируют с водой с образованием гидроксида и водорода. Из этого следует, что у лантаноидов сильно выражена горизонтальная аналогия.

В седьмом периоде 14 элементов с порядковыми номерами 90— 103 составляют семейство *актиноидов*. Их также помещают отдельно — под лантаноидами, а в соответствующей клетке двумя звездочками указано на последовательность их расположения в системе: Ac — Lr. Однако в отличие от лантаноидов горизонтальная аналогия у актиноидов выражена слабо. Они в своих соединениях проявляют больше различных степеней окисления. Например, степень окисления актиния +3, а урана +3, +4, +5 и +6. Изучение химических свойств актиноидов крайне сложно вследствие неустойчивости их ядер.

В периодической системе по вертикали расположено восемь групп (обозначены римскими цифрами). Номер группы связан со степенью окисления элементов, проявляемой ими в соединениях. Как правило, высшая положительная степень окисления элементов равна номеру группы. Однако имеется ряд исключений. Например: фтор — его степень окисления равна —1; медь, серебро, золото — проявляют степень окисления +1, +2 и +3. Из элементов VIII группы степень окисления +8 известна только для осмия, рутения и ксенона.

В VIII группе размещены благородные газы. Ранее считалось, что они не способны образовывать химические соединения. Но это не подтвердилось. В 1962 г. было получено первое химическое соединение благородного газа — тетрафторид ксенона XeF₄. Ныне химия благородных элементов быстро развивается.

Каждая группа делится на две подгруппы — *главную* и *побочную*, что в периодической системе подчеркивается смещением одних вправо, а других влево. Главную подгруппу составляют типические элементы (элементы второго и третьего периодов) и сходные с ними по химическим свойствам элементы больших периодов. Побочную подгруппу составляют только металлы — элементы больших периодов. VIII группа отличается от остальных. Кроме главной подгруппы гелия она содержит три побочные подгруппы: подгруппу железа, подгруппу кобальта и подгруппу никеля (см. также § 14.5).

Химические свойства элементов главных и побочных подгрупп значительно различаются. Например, в VII группе главную под группу составляют неметаллы F, Cl, Br, I, At, побочную — металлы Mn, Tc, Re. Таким образом, подгруппы объединяют наиболее сходные между собой элементы.

Все элементы, кроме гелия, неона и аргона, образуют кислородные соединения; существует всего 8 форм кислородных соединений. В периодической системе их часто изображают общими формулами, расположенными под каждой группой в порядке возрастания степени окисления элементов: R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , $R_2O_5RO_3$, R_2O_7 , RO_4 , где R — элемент данной группы. Формулы высших оксидов относятся ко всем элементам группы (главной и побочной), кроме тех случаев, когда элементы не проявляют степени окисления, равной номеру группы.

Элементы главных подгрупп, начиная с IV группы, образуют газообразные водородные соединения. Форм таких соединений 4. Их также изображают общими формулами в последовательности RH_4 , RH_3 , RH_2 , RH . Формулы водородных соединений располагаются под элементами главных подгрупп и только к ним относятся.

Свойства элементов в подгруппах закономерно изменяются: сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. Очевидно, металлические свойства наиболее сильно выражены у франция, затем у цезия; неметаллические — у фтора, затем — у кислорода.

Длинная форма периодической системы элементов Д. И. Менделеева также содержит 7 периодов и 18 групп. Группы нумеруются римскими цифрами с буквами А или В. Лантаноиды, как и актиноиды, называют семейством и не относят к какой-либо группе.

§ 2.3. Ядерная модель строения атомов

До конца XIX в. атомы считались неделимыми. Затем, по мере накопления опытных данных, пришлось отказаться от такого взгляда и признать, что атомы имеют сложное строение. Новый взгляд подтверждался периодическим законом Д. И. Менделеева. Еще в 1871 г. Д. И. Менделеев писал: «Легко предположить, что ныне пока нет еще возможности доказать... что атомы простых тел суть сложные вещества, образованные сложением некоторых еще меньших частей... Выставленная мною периодическая зависимость, по-видимому, подтверждает такое предчувствие».

На основе периодического закона Д. И. Менделеева, экспериментальных исследований и особенно явлений радиоактивности быстро развивалось учение о строении атомов и молекул.

Для изучения строения атомов английский ученый Э. Резерфорд использовал большую проникающую способность α -частиц. Он наблюдал прохождение α -частиц (ядер гелия) через тонкие металлические пластинки толщиной приблизительно 10 000 атомов.

При ударе об экран, покрытый слоем сульфида цинка ZnS , α -частицы вызывают вспышку, что делает возможным подсчет числа частиц. Оказалось, что небольшая часть α -частиц, проходя через металлическую пластинку, отклоняется от своего пути на различные углы, а отдельные частицы резко меняют направление полета. Это явление известно под названием *рассеяния α -частиц*.

Резерфорд дал объяснение рассеяния α -частиц, предложив в 1911 г. *ядерную модель* строения атома. Согласно ему ядру этой модели атом состоит из массивного положительно заряженного ядра, очень малого по размерам. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра на значительном расстоянии от него вращаются электроны, образующие электронную оболочку атома.

Размер всего атома около 10^{-8} см, ядра — порядка 10^{-13} см, т. е. по размеру ядро примерно в 100000 раз меньше атома. Поэтому большинство α -частиц пролетает через атомы металлической пластинки на сравнительно больших расстояниях от их ядер и не отклоняется от своего пути. Однако часть α -частиц проходит близко от ядра, в результате возникают кулоновские силы отталкивания и частицы отклоняются. Те частицы, которые приближаются на достаточно малые расстояния к ядру, отклоняются еще более резко под действием тех же сил (см. рис. 2.1).

Ядерная модель атома сохранилась и в современных представлениях.

Поскольку атом в целом электронен, то суммарный заряд электронов должен быть равен заряду ядра. Дальнейшие исследования показали, что положительный заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Таким образом, *число положительных зарядов ядра каждого атома, а также число вращающихся в поле ядра электронов равны порядковому номеру элемента*.

Наиболее проста схема строения атома водорода (порядковый номер равен 1). Его ядро имеет один элементарный положительный заряд, и в поле ядра вращается один электрон.

Ядро атома водорода — элементарная частица, которую называют *протоном*.

Порядковый номер атома титана равен 22. Значит, его положительный заряд равен 22 и в поле ядра вращаются 22 электрона. У 107-го элемента с положительным зарядом ядра, равным 107, в поле ядра вращается 107 электронов. Аналогично можно представить строение атомов и других элементов.

§ 2.4. Состав атомных ядер. Ядерные реакции

В настоящее время в ядре атома открыто большое число элементарных частиц. Важнейшими из них являются протоны (символ p) и *нейтроны* (символ n). Обе эти частицы рассматриваются как два различных состояния ядерной частицы нуклона. Элементарные частицы характеризуются определенной массой и зарядом. Протон обладает массой 1,0073 а.е.м. и зарядом +1. Масса нейтрона

равна 1,0087 а.е.м., а его заряд — нулю (частица электрически нейтральна). Можно сказать, что массы протона и нейтрона почти одинаковы.

Вскоре после открытия нейтрона Д. Д. Иваненко и Е. Н. Талон создали протонно-нейтронную теорию строения ядра (1932). Согласно этой теории ядра всех атомов, кроме ядра атома водорода, состоят из Z протонов ($A - Z$) нейтронов, где Z — порядковый номер элемента, A — массовое число.

Массовое число A указывает суммарное число протонов Z и нейтронов N в ядре атома, т. е.

$$A = Z + N.$$

Силы, удерживающие протоны и нейтроны в ядре, называются *ядерными*. Это чрезвычайно большие силы, действующие на очень коротких расстояниях (порядка 10^{-15} м) и превосходящие силы отталкивания. Природу этих сил изучает ядерная физика. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Так, например, для атома хлора на долю электронов приходится $1/1837 \times 17 = 0,009$ (около 0,03% массы атома хлора). Массой электронов по сравнению с массой ядра можно практически пренебречь. Свойства ядра определяются главным образом числом протонов и нейтронов, т. е. составом ядра. Например, в ядре атома кислорода содержится 8 протонов и $16 - 8 = 8$ нейтронов, что кратко записывается так: (8p, 8n); в ядре атома резерфордия ${}_{104}^{260}\text{Rf}$ 104 протона и $260 - 104 = 156$ нейтронов, краткая запись состава ядра: (104p, 156n) и т. д.

Исследования показали, что в природе существуют атомы одного и того же элемента с разной массой. Так, встречаются атомы хлора с массой 35 и 37. Ядра этих атомов содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов.

Разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но разными массовыми числами, называются изотопами.

Каждый изотоп характеризуется двумя величинами: *массовым числом* (проставляется вверху слева от химического знака) и *порядковым номером* (проставляется внизу слева от химического знака) и обозначается символом соответствующего элемента. Например, изотоп углерода с массовым числом 12 записывается так: ${}_{6}^{12}\text{C}$, или ${}^{12}\text{C}$, или словами: «углерод-12». Изотопы известны для всех химических элементов.

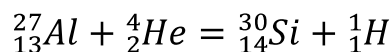
Атомная масса элемента равна среднему значению из масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности.

Так, например, природный хлор состоит из 75,4% изотопа с массовым числом 35 и из 24,6% изотопа с массовым числом 37; средняя атомная масса хлора 35,453. Атомные массы элементов, приводимые в периодической системе Д. И. Менделеева, есть средние массовые числа природных смесей

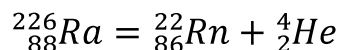
изотопов. Это одна из причин, почему они отличаются от целочисленных значений.

Итак, состав ядер атомов различных химических элементов не одинаков, а потому элементы отличаются по атомной массе. И поскольку в состав ядра входят протоны, ядро заряжено положительно. Так как заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента Z , то он определяет число электронов в электронной оболочке атома и ее строение, а тем самым и свойства химического элемента. Поэтому *положительный заряд ядра, а не атомная масса является главной характеристикой атома, а значит, и элемента. На этой основе дано более точное определение химического элемента, понятие о котором является в химии основным* (см. § 1.2).

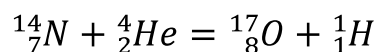
Ядерные реакции — это превращение атомных ядер в результате их взаимодействия с элементарными частицами и друг с другом. Написание уравнений таких реакций основано на законах сохранения массы и заряда. Это означает, что сумма масс и сумма зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме масс и сумме зарядов в правой части уравнения. Например:



Это уравнение показывает, что при взаимодействии атома алюминия с α -частицей образуется атом кремния и протон. Радиоактивный распад радия с образованием радона и гелия следует записать так:



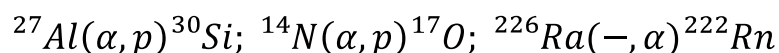
Впервые искусственно ядерная реакция была осуществлена Резерфордом в 1919 г. бомбардировкой ядер атомов азота α -частицами:



В результате ядерной реакции произошло превращение азота в кислород с выделением протона.

После создания циклотрона (1930) открыто и исследовано большое число всевозможных ядерных реакций.

Более употребительна краткая запись ядерных реакций. Вначале записывают химический знак исходного ядра, затем (в скобках) кратко обозначают частицу, вызвавшую реакцию, и частицу, образовавшуюся в результате реакции, после чего ставят химический знак конечного ядра. При этом у символов исходного и конечного ядер обычно проставляются только массовые числа, так как заряды ядер легко определять по периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Сокращенная запись рассмотренных ранее ядерных реакций следующая:



где α — обозначение α -частицы, p — протона (H); прочерк означает отсутствие действующей частицы в случае радиоактивного распада.

С помощью ядерных реакций получают изотопы, обладающие радиоактивностью (радиоактивные изотопы). Все они неустойчивы и в результате радиоактивного распада превращаются в изотопы других элементов. Радиоактивные изотопы получены для всех химических элементов. Их известно около 1500. *Элементы, состоящие только из радиоактивных изотопов, называются радиоактивными.* Это элементы с $Z=43, 61$ и $84-107$.

Стабильных (нерадиоактивных) изотопов известно около 300. Из них состоит большинство химических элементов периодической системы элементов Д. И. Менделеева. У некоторых элементов наряду со стабильными имеются и долгоживущие радиоактивные изотопы.

По химическим свойствам радиоактивные изотопы почти не отличаются от стабильных. Поэтому они служат в качестве «меченых» атомов, позволяющих по измерению их радиоактивности следить за поведением всех атомов данного элемента и за их передвижением. Радиоактивные изотопы широко применяются в научных исследованиях, в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, биологии и химии. В настоящее время их получают в больших количествах.

Важнейшей особенностью ядерных реакций является выделение огромного количества энергии в форме кинетической энергии образующихся частиц или в форме энергии излучения. В химических реакциях энергия выделяется главным образом в форме теплоты. Энергия ядерных реакций превышает энергию химических реакций в миллионы раз. Этим объясняется неразрушимость ядер атомов при протекании химических реакций.

Ядерные реакции широко используются для синтеза трансурановых элементов. Работы в этой области проводятся в Объединенном институте ядерных исследований в г. Дубне. Там впервые были синтезированы элементы с порядковыми номерами 102, 103, 104, 105, 106, 107. Ведутся работы по синтезу элементов с более тяжелыми ядрами.

§ 2.5. Современная модель состояния электрона в атоме

При химических реакциях ядро атома не претерпевает изменений. Изменению подвергаются электронные оболочки атомов, строением которых объясняются многие свойства химических

элементов. Поэтому состоянию электронов в атоме и структуре электронных оболочек всегда уделяется большое внимание при изучении химии.

Состояние электрона в атоме описывается квантовой механикой, которая изучает движение и взаимодействие микрочастиц, т. е. элементарных частиц, атомов, молекул и атомных ядер. По представлениям квантовой механики, *микрочастицы имеют волновую природу, а волны обладают свойствами частиц.* Применительно к электрону можно сказать, что он ведет себя и как

частица, и как волна, т. е. обладает, как и другие микрочастицы, корпускулярно-волновым дуализмом (двойственностью). С одной стороны, электроны как частицы производят давление, с другой — движущийся поток электронов обнаруживает волновые явления, например дифракцию электронов. Электрон в атоме не имеет траектории движения. Квантовая механика рассматривает вероятность нахождения электрона в пространстве вокруг ядра. Быстро движущийся электрон может находиться в любой части пространства, окружающего ядро, и различные положения его рассматриваются как *электронное облако* с определенной плотностью отрицательного заряда. Более наглядно это можно представить так. Если бы удалось через весьма малые промежутки времени получать снимки положения электрона в атоме (он отразится на них в виде точки), то при наложении множества таких фотографий создалась бы картина электронного облака. И там, где число точек наибольшее, облако наиболее плотное. Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона в данной части атомного пространства. На рис. 2.2 изображена модель поперечного сечения атома водорода с точки зрения квантовой механики. Видно, что вблизи ядра электронная плотность практически равна нулю, т. е. электрон здесь почти не бывает. По мере удаления от ядра электронная плотность возрастает и достигает максимального значения на расстоянии 0,053 нм, а затем постепенно падает. Значит, наиболее вероятно нахождение движущегося электрона на расстоянии 0,053 нм от ядра (на рисунке — более затемненные места). Чем прочнее связан электрон с ядром, тем более плотным по распределению заряда и меньшим по размерам должно быть электронное облако.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется орбиталью.

В нем заключено ≈90% электронного облака. Это означает, что около 90% времени электрон находится в этой части пространства. Орбитали атома имеют разные размеры. Очевидно, что электроны, движущиеся в орбиталях меньшего размера, сильнее притягиваются ядром, чем электроны, движущиеся в орбиталях большего размера. Электроны, которые движутся в орбиталях близкого размера, образуют электронные слои. Электронные слои называют также *энергетическими уровнями*. Энергетические уровни нумеруют, начиная от ядра: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Иногда их обозначают буквами соответственно *K, L, M, N, O, P, Q*.

Целое число n , обозначающее номер уровня, называется главным квантовым числом. Оно характеризует энергию электронов, занимающих данный энергетический уровень. Наименьшей энергией обладают электроны первого энергетического уровня, наиболее близкого к ядру. По сравнению с электронами первого уровня электроны последующих уровней характеризуются большим запасом энергии. Очевидно, менее прочно связаны с ядром электроны внешнего уровня.

Число заполняемых электронами энергетических уровней в атоме численно равно номеру периода, в котором находится элемент: у атомов элементов первого периода — один энергетический уровень, второго периода — два, третьего периода — три и т. д. Наибольшее число электронов на энергетическом уровне равно удвоенному квадрату номера уровня, т. е.

$$N=2n^2$$

где N — число электронов; n — номер уровня (считая от ядра) или главное квантовое число.

В соответствии с уравнением (2.2) на 1-м ближайшем к ядру энергетическом уровне может находиться не более двух электронов, на 2-м — не более 8, на 3-м — не более 18, на 4-м — не более 32.

§ 2.6. Строение электронных оболочек атомов

Теперь рассмотрим строение отдельно взятого электронного уровня (слоя). Начиная со значения главного квантового числа $n=2$, энергетические уровни (слои) подразделяются на подуровни (подслои), отличающиеся друг от друга энергией связи с ядром. Число подуровней равно значению главного квантового числа, но не превышает четырех: 1-й уровень имеет один подуровень, 2-й — два, 3-й — три, 4-й — четыре подуровня (рис. 2.3). Подуровни, в свою очередь, состоят из орбиталей. Принято подуровни обозначать латинскими буквами: s — первый, ближайший к ядру, подуровень каждого энергетического уровня, он состоит из s -орбитали; p — второй подуровень, состоит из трех p -орбиталей; d — третий подуровень, он состоит из пяти d -орбиталей; f — четвертый подуровень, содержит семь f -орбиталей. Таким образом, для каждого значения n имеется n^2 орбиталей.

В каждой орбитали может находиться не более двух электронов — *принцип Паули*. Если в орбитали находится один электрон, то он называется *неспаренным*, если два — то это *спаренные электроны*. Принцип Паули поясняет формулу $N=2n^2$. В самом деле, если, например, на третьем уровне ($n=3$) содержится $3^2=9$ орбиталей, а в каждой орбитали по 2 электрона, то максимальное число электронов составит $2 \cdot 3^2=18$.

орбиталей и максимальным числом электронов на подуровне и уровне. Из таблицы следует, что для характеристики электронов в атоме надо знать номер электронного уровня и типы орбиталей. Важно знать форму различных орбиталей (облаков). Это необходимо при изучении структуры молекул.

В соответствии с теоретическими данными s -орбиталь обладает сферической симметрией, т. е. имеет форму шара. Примером может служить орбиталь атома водорода, $n=1$. Такую орбиталь называют s -орбиталью. Электрон, который занимает s -орбиталь, называется s -электроном.

На 2-м энергетическом уровне ($n=2$) имеется четыре орбитали, причем одна из них имеет сферическую симметрию. Она называется $2s$ -орбиталью.

Очевидно, 2s-электрон обладает более высокой энергией, а потому будет находиться на большем расстоянии от ядра, чем 1s-электрон. Вообще, для каждого значения n существует одна сферическая симметричная орбиталь.

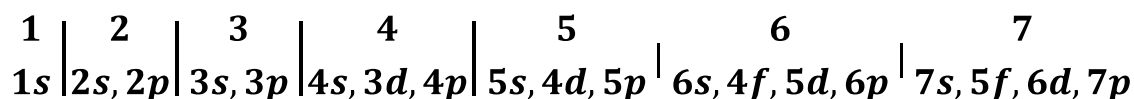
p-Орбиталь имеет форму гантели или объемной восьмерки. Все три p-орбитали расположены в атоме взаимно перпендикулярно. Такое обозначение указывает на пространственную направленность p-орбиталей. Если p_x -орбиталь расположена в направлении оси x , то, очевидно, p-электрон с наибольшей вероятностью находится вблизи оси x . То же можно сказать и об орбиталях p_y и p_z .

Следует отметить, что каждый энергетический уровень (слой), начиная с $n = 2$, имеет три p-орбитали. С увеличением n электроны занимают p-орбитали, расположенные на больших расстояниях от ядра, но направление по осям x , y , z всегда сохраняется. Еще более сложные формы, чем p-орбитали, имеют d-орбитали (их пять) и f-орбитали (их семь). Здесь они не рассматриваются.

§ 2.7. Электронные формулы

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням изображают в виде *электронных формул*. Покажем, как они составляются.

Каждый электрон в атоме занимает свободную орбиталь с наиболее низкой энергией, отвечающей его прочной связи с ядром, — *принцип наименьшей энергии*. С ростом порядкового номера элемента электроны заполняют орбитали и уровни в порядке возрастания их энергий: уровни заполняются от первого к седьмому, а подуровни — в последовательности s — p — d — f . Последовательность возрастания энергии определена опытным путем. Она называется *шкалой энергии*. В соответствии с ней составляется ряд последовательного заполнения электронами орбиталей атомов элементов периодической системы. Этот ряд, в котором вертикальными линейками отделены периоды, обозначенные сверху цифрами, имеет вид



Орбиталь с минимальной энергией — это 1s-орбиталь. У атома водорода она занята его единственным электроном. Поэтому электронная формула (или электронная конфигурация) атома водорода имеет вид $1s^1$.

Поскольку на одной орбитали могут находиться два электрона, то оба электрона атома гелия размещаются на 1s-орбиталях. Следовательно, электронная формула гелия $1s^2$. Электронная оболочка He завершена и очень устойчива, это благородный газ.

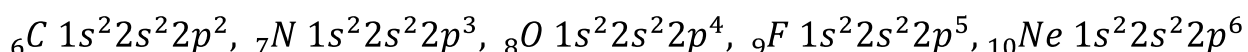
У элементов второго периода заполняется 2-уровень ($n=2$), причем сначала орбиталь s-подуровня, а затем три орбитали p-подуровня. Третий электрон в

атоме ${}^3\text{Li}$ занимает $2s$ -орбиталь. Электронная формула Li : $1s^2 2s^1$. Электрон $2s^1$ намного слабее связан с ядром атома, чем $1s$ -электроны, поэтому атом лития может легко терять его, образуя ион — Li^+ .

В атоме ${}^4\text{Be}$ четвертый электрон также размещается на $2s$ -орбитали: $1s^2 2s^2$. Легче других электронов у Be отрываются два $2s$ -электрона с образованием иона Be^{2+} .

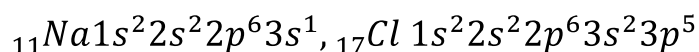
Поскольку $2s$ -орбиталь заполнена, то пятый электрон у атома бора ${}^5\text{B}$ занимает $2p$ -орбиталь.

Далее у атомов C , N , O , P идет заполнение $2p$ -орбиталей, которое заканчивается у атома Ne . Запишем их электронные формулы:

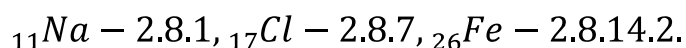


Начиная с элементов третьего периода, у атомов идет заполнение третьего M -уровня, состоящего из $3s$ - $3p$ -и $3d$ -подуровней.

Например:



Иногда в формулах, изображающих распределение электронов в атомах, указывают только число электронов на каждом энергетическом уровне. Тогда их записывают так:



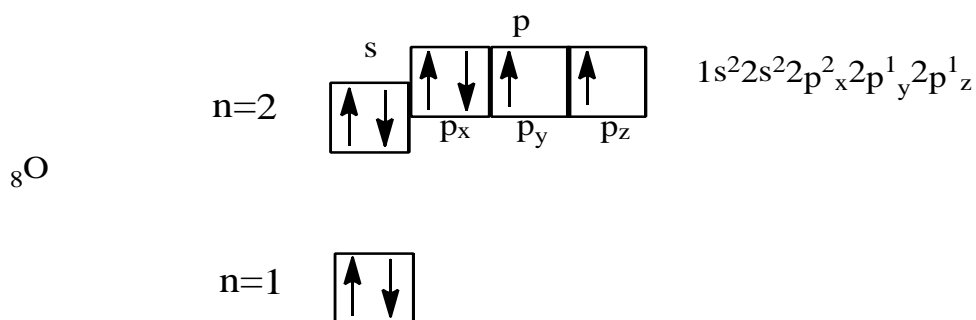
При написании электронных формул следует учитывать так называемый «проскок» электрона. Так, электронная формула хрома должна быть $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s^2$. Однако на внешнем уровне у атома хрома не два электрона, а один — второй электрон «проскочил» на d -подуровень второго снаружи уровня. В таком случае расположение электронов у атома хрома такое: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s^1$. То же имеет место у Nb , Mo и других элементов. У Pd электроны по уровням располагаются так: 2.8.18.18:0 (здесь пятый энергетический уровень вообще отсутствует — оба электрона «проскочили» на соседний уровень).

Очень часто структуру электронных оболочек изображают с помощью энергетических, или квантовых, ячеек — это так называемые *графические электронные формулы*. Каждая такая ячейка обозначается клеткой: клетка — орбиталь, стрелка — электрон, направление стрелки — направление спина, свободная клетка — свободная орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении. Согласно принципу Паули, в ячейке может быть один или два электрона (если два электрона, то они спарены).

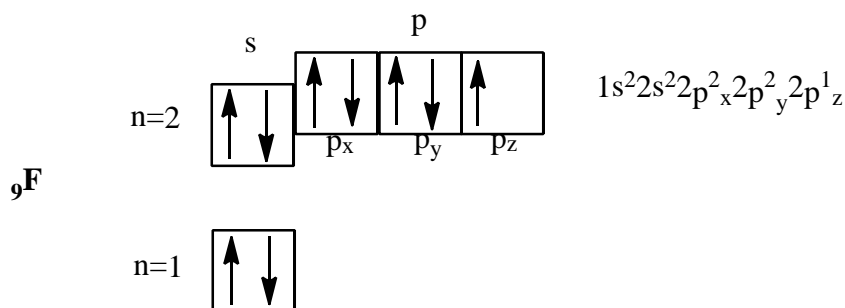
В качестве примера приведем схему распределения электронов по квантовым ячейкам в атоме углерода:

Орбитали подуровня заполняются так: сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами. Поскольку в 2р-подуровне три орбитали с одинаковой энергией, то каждый из двух 2р-электронов занял по одной орбитали (например, p_x и p_y). Одна орбиталь осталась свободной (p_z). У атома углерода два неспаренных электрона. Справа от схемы — в электронной формуле — дана более подробная запись с указанием расположения электронов на p_x -и p_y -орбиталях. И такую запись также часто применяют. В атоме азота все три 2р-орбитали (p_x , p_y , p_z) заняты одиночными электронами:

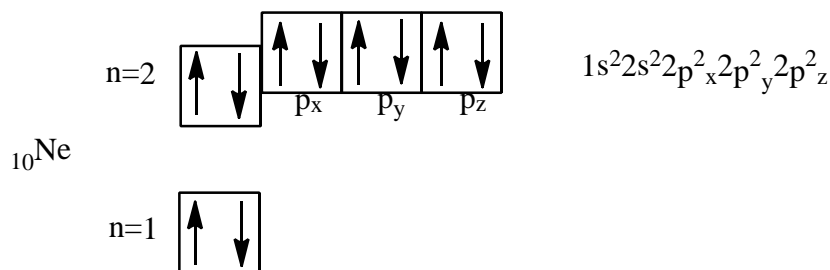
Следовательно, у него три неспаренных электрона. Начиная с атома кислорода, 2р-орбитали заполняются вторым электроном с противоположным спином:



У атома кислорода два неспаренных электрона. У атома фтора — один неспаренный электрон:



Таким образом, размещая электроны по квантовым ячейкам, можно выявить число неспаренных электронов в атоме. У атома Ne завершается заполнение второго уровня:



Восемь внешних электронов (s^3p^6) образуют очень устойчивую структуру из четырех двух электронных облаков. Все электроны у атома неона спарены. Неон — благородный газ.

§ 2.8. Теоретическое обоснование периодической системы элементов. Д.И Менделеева

Порядок заполнения электронами энергетических уровней (электронных слоев) и подуровней (подслоев) теоретически обосновывает периодическую систему элементов Д. И. Менделеева. Уже из рассмотрения электронных формул элементов первого и второго периодов (§ 2.7) легко сделать вывод, что период начинается элементом, в атоме которого на внешнем уровне находится один s -электрон: в первом периоде это водород, в остальных — щелочные металлы. Завершается период благородным газом: первый — гелием ($1s^2$), остальные периоды — элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют электронную конфигурацию ns^2np^6 .

Итак, первый период содержит два элемента: водород ($Z = 1$) и гелий ($Z = 2$). Второй период начинается элементом литием ($Z = 3$) и завершается неона ($Z = 10$). Во втором периоде восемь элементов. Третий период начинается с натрия ($Z = 11$), электронная конфигурация которого $1s^22s^22p^63s^1$. С него началось заполнение третьего энергетического уровня. Завершается оно у инертного газа аргона ($Z=18$), $3s$ - и $3p$ -подуровни которого полностью заполнены. Электронная формула аргона: $1s^22s^22p^63s^23p^6$. Натрий — аналог лития, аргон — неона. В третьем периоде, как и во втором, восемь элементов.

Четвертый период начинается калием ($Z=19$), электронное строение которого выражается формулой $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$. Его 19-й электрон занял $4s$ -подуровень, энергия которого ниже энергии $3d$ -подуровня (см. рис. 2.3). Внешний $4s$ -электрон придает элементу свойства, сходные со свойствами натрия. У кальция ($Z= 20$) $4s$ -подуровень заполнен двумя электронами: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$. С элемента скандия ($Z=21$) начинается заполнение $3d$ -подуровня, так как он энергетически более выгоден, чем $4p$ -подуровень (см. рис. 2.3). Пять орбиталей $3d$ -подуровня могут быть заняты десятью электронами, что осуществляется у атомов от скандия до цинка ($Z=30$). Поэтому электронное строение Sc соответствует формуле $1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2$, а цинка — $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$. В атомах последующих элементов вплоть до инертного газа криптона ($Z= 36$) идет заполнение $4p$ -подуровня. В четвертом периоде 18 элементов.

Пятый период содержит элементы от рубидия ($Z= 37$) до инертного газа ксенона ($Z = 54$). Заполнение их энергетических уровней идет так же, как у элементов четвертого периода: после Rb и Sr у десяти элементов от иттрия ($Z= 39$) до кадмия ($Z= 48$) заполняется $4d$ -подуровень, после чего электроны занимают $5p$ -подуровень. В пятом периоде, как и в четвертом, 18 элементов. В атомах элементов шестого периода цезия ($Z = 55$) и бария ($Z= 56$) заполняется $6s$ -подуровень. У лантана ($Z= 57$) один электрон поступает на $5d$ -

подуровень, после чего заполнение этого подуровня приостанавливается, а начинает заполняться 4f-подуровень, семь орбиталей которого могут быть заняты 14 электронами. Это происходит у атомов элементов лантаноидов с $Z=58-71$. Поскольку у этих элементов заполняется глубинный 4f-подуровень третьего снаружи уровня, они обладают весьма близкими химическими свойствами. С гафния ($Z=72$) возобновляется заполнение d-подуровня и заканчивается у ртути ($Z=80$), после чего электроны заполняют бр-подуровень. Заполнение уровня завершается у благородного газа радона ($Z=86$). В шестом периоде 32 элемента.

Седьмой период — незавершенный. Заполнение электронами электронных уровней аналогично шестому периоду. После заполнения 7s-подуровня у франция ($Z=87$) и радия ($Z=88$) электрон актиния поступает на 6d-подуровень, после которого начинает заполняться 5f-подуровень 14 электронами. Это происходит у атомов элементов актиноидов с $Z=90-103$. После 103-го элемента идет заполнение 6d-подуровня: у резерфордия ($Z=104$), дубния ($Z=105$), сиборгия ($Z=106$) и т.д. Актиноиды, как и лантаноиды, обладают многими сходными химическими свойствами.

В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы делят на четыре типа (семейства).

1. s-Элементы: заполняется электронами s-подуровень внешнего уровня. К ним относятся первые два элемента каждого периода.

2. p-Элементы: заполняется электронами p-подуровень внешнего уровня. - Это последние 6 элементов каждого периода (кроме первого и седьмого).

3. d-Элементы: заполняется электронами d-подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем уровне остается один или два электрона (у Pd- ноль). К ним относятся элементы вставных декад больших периодов, расположенных между s и p-элементами (их также называют переходными элементами).

4. f-Элементы: заполняется электронами f-подуровень третьего снаружи уровня, а на внешнем уровне остается два электрона. Это лантаноиды и актиноиды.

В периодической системе элементов 14, p-элементов 30, d-элементов 35, f-элементов 28. Элементы одного типа имеют ряд общих химических свойств.

Итак, периодическая система Д.И. Менделеева является естественной классификацией химических элементов по электронной структуре их атомов. Об электронной структуре атома, а значит, и о свойствах элемента судят по положению элемента в соответствующем периоде и подгруппе периодической системы. Закономерностями заполнения электронных уровней объясняется различное число элементов в периодах.

§ 2.9. Периодический закон и периодическая система элементов в свете учения о строении атомов

Учение о строении атомов вскрыло глубокий физический смысл периодического закона.

Как указывалось в §2.4, главной характеристикой атома является положительный заряд ядра. Это более общая и точная характеристика атома, а значит, и элемента. Заряд ядра определяет число электронов в электронной оболочке атома, ее строение, а тем самым все свойства элемента и его положение в периодической системе. В связи с этим претерпела изменение и формулировка закона.

Современная формулировка периодического закона Д. И. Менделеева такова:

Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.

Такая формулировка закона несколько не противоречит формулировке, данной Д. И. Менделеевым. Она только базируется на новых данных, которые придают закону и системе научную обоснованность и подтверждают их правильность. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева отражает периодический закон, а вместе с тем и строение атомов элементов.

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов. Возрастание положительных зарядов атомных ядер от 1 до 107 обуславливает периодическое повторение строения внешнего энергетического уровня. А поскольку свойства элементов в основном зависят от числа электронов на внешнем уровне, то и они периодически повторяются. В этом — физический смысл периодического закона.

В малых периодах с ростом положительного заряда ядер атомов возрастает число электронов на внешнем уровне (от 1 до 2 — в первом периоде, и от 1 до 8 — во втором и третьем периодах), что объясняет изменение свойств элементов: в начале периода (кроме первого периода) находится щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются свойства неметаллические.

В больших периодах с ростом заряда ядер заполнение уровней электронами происходит сложнее (см. § 2.8), что объясняет и более сложное изменение свойств элементов по сравнению с элементами малых периодов. Так, в четных рядах больших периодов с ростом заряда число электронов на внешнем уровне остается постоянным и равно 2 или 1. Поэтому, пока идет заполнение электронами следующего за внешним (второго снаружи) уровня, свойства элементов в этих рядах изменяются крайне медленно. Лишь в нечетных рядах, когда с ростом заряда ядра увеличивается число электронов на внешнем уровне (от 1 до 8), свойства элементов начинают изменяться так же, как у типических.

В варианте короткой формы периодической системы обычно выделяются ряды. Однако в настоящее время это понятие мало употребляется, поскольку не имеет физического смысла.

В свете учения о строении атомов становится обоснованным разделение Д. И. Менделеевым всех элементов на семь периодов. Номер периода соответствует числу энергетических уровней атомов, заполняемых электронами. Поэтому s-элементы имеются во всех периодах, p-элементы — во втором и последующих, d-элементы — в четвертом и последующих f-элементы — в шестом и седьмом периодах.

Легко объяснимо и деление групп на подгруппы, основанное на различии в заполнении электронами энергетических уровней. У элементов главных подгрупп заполняются или s-подуровни (это s-элементы), или p-подуровни (это p-элементы) внешних уровней. У элементов побочных подгрупп заполняется d-подуровень второго снаружи уровня (это d-элементы). У лантаноидов и актиноидов заполняются соответственно 4f- и 5f-подуровни (это f-элементы). Таким образом, в каждой подгруппе объединены элементы, атомы которых имеют сходное строение внешнего электронного уровня. При этом атомы элементов главных подгрупп содержат на внешних уровнях число электронов, равное номеру группы. В побочные же подгруппы входят элементы, атомы которых имеют на внешнем уровне по два или по одному электрону.

Различия встроении обуславливают различия в свойствах элементов разных подгрупп одной группы. Так, на внешнем уровне атомов элементов подгруппы галогенов имеется по семь электронов, а подгруппы марганца — по два электрона. Первые — типичные неметаллы, а вторые — металлы.

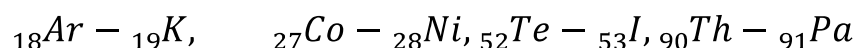
Но у элементов этих подгрупп есть общие свойства: вступая в химические реакции, все они (за исключением фтора F) могут отдавать по 7 электронов на образование химических связей. При этом атомы подгруппы марганца отдают 2 электрона с внешнего и 5 электронов со следующего за ним уровня. Таким образом, у элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних (вторых снаружи) уровней, в чем состоит основное различие в свойствах элементов главных и побочных подгрупп.

Отсюда же следует, что номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом — физический смысл номера группы.

Итак, строение атомов обуславливает две закономерности: 1) изменение свойств элементов по горизонтали — в периоде слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства; 2) изменение свойств элементов по вертикали — в подгруппе с ростом порядкового номера усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. В таком случае элемент (и клетка системы) находится на пересечении горизонтали и вертикали, что определяет его свойства. Это помогает находить и описывать свойства элементов, изотопы которых получают искусственным путем. Если будут получены изотопы элементов восьмого периода, то их важнейшие химические свойства определят по их месту в периодической системе. Представление о месте элемента в системе, которое определяется номерами периода и группы, впервые введено Д. И. Менделеевым.

С позиций строения атома объяснимо положение водорода в периодической системе. Атом водорода имеет один электрон, который может быть отдан атомам других элементов. Поскольку это свойство проявляют атомы всех элементов, начинающих периоды, — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, то и водород должен стоять в главной подгруппе I группы. С другой стороны, поскольку атом водорода обладает способностью, подобно атомам галогенов, присоединять один электрон ($H + e^- = H^-$), т. е. проявляет неметаллические свойства, он должен находиться в главной подгруппе VII группы. Такая двойственность в химическом поведении водорода является причиной того, что его помещают в двух подгруппах. При этом в одной из подгрупп символ элемента заключают в скобки.

В четырех местах периодической системы элементы расположены не в порядке возрастания их атомных масс: Ar (39,948) — K(39,102); Co (58,933) -Ni (58,71); Te (127,60) - I (126,904), Th (232,038) — Pa (231,036). Эти отступления считали недостатками периодической системы. Учение о строении атомов объяснило указанные отступления. Выше мы пришли к выводу, что свойства элемента зависят от величины положительного заряда ядра, а не от атомной массы. Опытное определение зарядов ядер указанных четырех пар элементов подтвердило, что Менделеев расположил их правильно:



Как же объяснить тот факт, что атомная масса аргона больше атомной массы калия (то же — для других пар). Как известно, атомная масса элемента получается как среднее значение из массовых чисел его изотопов. Очевидно, атомная масса аргона в основном определяется изотопом с большим массовым числом (он встречается в природе в большем количестве), тогда как у калия преобладает изотоп с меньшим массовым числом (см. § 2.4). Таким образом, недостатков в периодической системе нет, и с точки зрения величины зарядов атомных ядер элементы расположены правильно.

Опытное определение заряда ядер элементов дало возможность определить число элементов между водородом и ураном, а также число лантаноидов. Ныне все места в периодической системе заполнены и новые элементы в промежутке от $Z=1$ до $Z=107$ не могут быть открыты ни на Земле, ни в космосе.

Действительно, химическим анализом грунта Луны, доставленного на Землю в нашей стране и США, обнаружены только те элементы, которые имеются в периодической системе. Однако периодическая система не закончена. Возможно открытие новых трансураниевых элементов.

§ 2.10. Периодичность свойств атомов

Такие свойства атомов, как их размер, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления, связаны с электронной

конфигурацией атома. В их изменении с увеличением порядкового номера элемента наблюдается периодичность.

Атомы не имеют строго определенных границ, что обусловлено волновой природой электронов. В расчетах пользуются так называемыми *эффективными*, или *кажущимися, радиусами*, т. е. радиусами шарообразных атомов, сближенных между собой при образовании кристалла. Обычно их рассчитывают из рентгенометрических данных.

Радиус атома — важная его характеристика. Чем больше атомный радиус, тем слабее удерживаются внешние электроны. И наоборот, с уменьшением атомного радиуса электроны притягиваются к ядру сильнее.

В периоде атомный радиус в общем уменьшается слева направо. Это объясняется ростом силы притяжения электронов с ростом заряда ядра. В подгруппах сверху вниз атомный радиус возрастает, так как в результате прибавления дополнительного электронного слоя увеличивается объем атома, а значит, и его радиус.

Энергия ионизации — это энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от атома. Она обычно выражается в электрон-вольтах. При отрыве электрона от атома образуется соответствующий катион.

Энергия ионизации для элементов одного периода возрастает слева направо с возрастанием заряда ядра. В подгруппе она уменьшается сверху вниз вследствие увеличения расстояния электрона от ядра.

Энергия ионизации связана с химическими свойствами элементов. Так, щелочные металлы, имеющие небольшие энергии ионизации, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Химическая инертность благородных газов связана с их высокими значениями энергии ионизации.

Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. При этом образуется соответствующий анион. Энергия, которая выделяется при присоединении к атому одного электрона, называется *сродством к электрону*. Обычно сродство к электрону, как и энергия ионизации, выражается в электрон-вольтах. Значения сродства к электрону известны не для всех элементов: измерять их весьма трудно. Наиболее велики они у галогенов, имеющих на внешнем уровне по 7 электронов. Это говорит об усилении неметаллических свойств элементов по мере приближения к концу периода.

Определение электроотрицательности дал американский ученый Л. Полинг в 1932 г. Он же предложил и первую шкалу электроотрицательности. Согласно Полингу,

Электроотрицательность есть способность атома в соединении притягивать к себе электроны.

Имеются в виду валентные электроны, т. е. электроны, которые участвуют в образовании химической связи. Очевидно, у благородных газов электроотрицательность отсутствует, так как внешний уровень в их атомах завершен и устойчив.

Для количественной характеристики предложено считать мерой электроотрицательности энергию, равную арифметической сумме энергии ионизации атома (I) и сродства к электрону (E), т. е.

$$X=I+E$$

где X — электроотрицательность атома, а значит, и элемента.

Фтор имеет наибольшее значение $I + E$, поэтому он является наиболее электроотрицательным элементом. Наименьшее значение электроотрицательности имеют атомы щелочных металлов.

Обычно электроотрицательность лития принимают за единицу и сравнивают с ней электроотрицательность других элементов. Тогда получают простые и удобные для сравнения значения *относительной электроотрицательности* элементов (будем ее обозначать через x):

$$\chi_{Li} = 1; \chi_F = \frac{21,04}{5,61} = 4 \text{ и т. д.}$$

В настоящее время получила широкое распространение таблица относительных электроотрицательностей, при составлении которой использованы последние данные об электронном строении атомов и их радиусах.

Необходимо отметить, что приводимые в разных книгах по химии значения относительной электроотрицательности несколько отличаются. Это объясняется тем, что они рассчитывались различными методами, исходя из определенных допущений и предположений.

Сопоставляя значения электроотрицательностей элементов от фтора (0,86) до лития (4,10), легко заметить, что относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону: в периоде она растет с увеличением номера элемента, в группе — уменьшается. Ее значения служат мерой неметаллическости элементов. Очевидно, чем больше относительная электроотрицательность, тем сильнее элемент проявляет неметаллические свойства.

Из табл. 2.2 также видно, что неметаллы характеризуются большой относительной электроотрицательностью, а металлы — небольшой. При химическом взаимодействии элементов электроны смещаются от атома с меньшей к атому с большей относительной электроотрицательностью.

О степени окисления см. § 3.9.

§ 2.11. Значение периодического закона и теории строения атомов

Периодический закон Д. И. Менделеева имеет исключительно большое значение. Он положил начало современной химии, сделал ее единой, целостной наукой. Элементы стали рассматриваться во взаимосвязи, в зависимости от

того, какое место они занимают в периодической системе. Как указывал Н. Д. Зелинский, периодический закон явился «открытием взаимной связи всех атомов в мироздании».

Химия перестала быть описательной наукой. С открытием периодического закона в ней стало возможным научное предвидение. Появилась возможность предсказывать и описывать новые элементы и их соединения. Блестящий пример тому — предсказание Д. И. Менделеевым существования еще не открытых в его время элементов, из которых для трех — Ga, Sc и Ge — он дал точное описание их свойств.

На основе закона Д. И. Менделеева были заполнены все пустые клетки его системы от элемента с $Z=1$ до $Z=92$, а также открыты трансурановые элементы. И сегодня этот закон служит ориентиром для открытия или искусственного создания новых химических элементов. Так, руководствуясь периодическим законом, можно утверждать, что если будет синтезирован элемент $Z=114$, то это будет аналог свинца (экасвинец), если будет синтезирован элемент $Z=118$, то он будет благородным газом (экарадон).

Русский ученый Н. А. Морозов в 80-х годах XIX в. предсказал существование благородных газов, которые были затем открыты. В периодической системе они завершают собой периоды и составляют главную подгруппу VIII группы. «До периодического закона, — писал Д. И. Менделеев, — элементы представляли лишь отрывочные случайные явления природы; не было повода ждать каких-либо новых, а вновь находимые были полной неожиданной новинкой. Периодическая законность первая дала возможность видеть не открытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этой закономерностью зрение до тех пор не достигало».

Периодический закон послужил основой для исправления атомных масс элементов. У 20 элементов Д. И. Менделеевым были исправлены атомные массы, после чего эти элементы заняли свои места в периодической системе.

На основе периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева быстро развивалось учение о строении атома. Оно вскрыло физический смысл периодического закона и объяснило расположение элементов в периодической системе. Правильность учения о строении атома всегда проверялась периодическим законом. Вот еще один пример. В 1921 г. Н. Бор показал, что элемент $Z=72$, существование которого предсказано Д. И. Менделеевым в 1870 г., должен иметь строение атома, аналогичное атому циркония ($Zr - 2.8.18.10.2$, а Hf - $2.8.18.32.10.2$), а потому искать его следует среди минералов циркония. Следуя этому совету, в 1922 г. венгерский химик Д. Хевеши и голландский физик Д. Костер в норвежской циркониевой руде открыли элемент $Z=72$, назвав его гафнием (от латинского названия г. Копенгагена — места открытия элемента). Это был величайший триумф теории строения атома: на основе строения атома предсказано место нахождения элемента в природе.

Учение о строении атома привело к открытию атомной энергии и использованию ее для нужд человека. Можно без преувеличения сказать, что

периодический закон является первоисточником всех открытий химии и физики XX в. Он сыграл выдающуюся роль в развитии других, смежных с химией естественных наук.

Периодический закон и система лежат в основе решения современных задач химической науки и промышленности. С учетом периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева ведутся работы по получению новых полимерных и полупроводниковых материалов, жаропрочных сплавов, веществ с заданными свойствами, по использованию ядерной энергии, исследуются недра Земли, Вселенная...

Велико педагогическое значение периодической системы — она служит научной основой преподавания химии в средней и высшей школе.

§ 2.12. Решение типовых задач

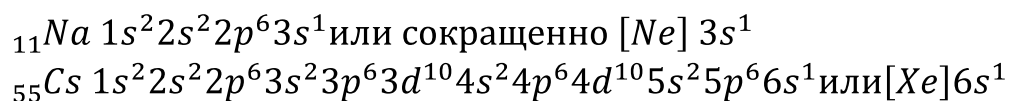
Периодический закон Д. И. Менделеева. Изотопы

Задача 1. В какой группе и каком периоде периодической системы элементов Д. И. Менделеева находится элемент с порядковым номером 42?

Решение. Расположение элементов в периодической системе в соответствии со строением их атомов следующее: в первом периоде 2, во втором 8, в третьем 8. Третий период заканчивается элементом с порядковым номером 18 ($2 + 8 + 8 = 18$). В четвертом периоде 18 элементов, т. е. он заканчивается элементом с порядковым номером 36. В пятом периоде также 18 элементов, поэтому элемент с порядковым номером 42 попадает в пятый период. Он занимает шестое место, следовательно, находится в шестой группе. Этот элемент — молибден (Mo).

Задача 2. Какой из элементов — натрий или цезий — обладает более выраженными металлическими свойствами?

Решение. Строение электронных оболочек атомов натрия и цезия можно представить следующим образом:



Как видим, у обоих атомов на внешнем энергетическом уровне находится по одному электрону. Однако у атома цезия внешний электрон расположен дальше от ядра (на шестом энергетическом уровне, а у натрия — на третьем) и, следовательно, легче отрывается. Поскольку металлические свойства обусловлены способностью отдавать электроны, они сильнее выражены у цезия.

Задача 3. Какие соединения с водородом образуют элементы главной подгруппы VI группы? Назовите наиболее и наименее прочное из них.

Решение. Элементы главной подгруппы VI группы — p-элементы. У них на внешнем электронном уровне по 6 электронов: ns^2np^4 . Следовательно, в соединениях с водородом они проявляют степень окисления —2. Формулы соединений: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , H_2Po .

С ростом порядкового номера элемента (от кислорода к полонию) увеличивается радиус атома, что обуславливает уменьшение прочности соединения с водородом (от H_2O к H_2Po). Таким образом, из названных соединений наиболее прочным является вода — H_2O , наименее прочным — H_2Po .

Задача 4. Исходя из места в периодической системе, опишите химические свойства элемента с порядковым номером 23.

Решение. По периодической системе определяем, что элемент с порядковым номером 23 находится в четвертом периоде и в побочной подгруппе V группы. Этот элемент — ванадий (V). Электронная формула ванадия



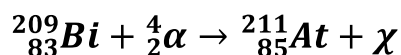
По электронной формуле заключаем, что ванадий — d-элемент. Элемент может легко отдавать 2 электрона с 4s-подуровня, проявляя степень окисления +2. При этом он образует оксид VO и гидроксид $V(OH)_2$, проявляющие основные свойства. Газообразных водородных соединений ванадий не образует, так как расположен в побочной подгруппе.

Атом ванадия может также отдавать электроны с предвнешнего (d-подуровня (3 электрона) и, таким образом, проявляет высшую степень окисления +5 (численно равную номеру группы, в которой расположен элемент). Оксид, соответствующий высшей степени окисления, V_2O_5 . Этот оксид обладает кислотными свойствами. В качестве гидроксида ему соответствует неустойчивая метаванадиевая кислота HVO_3 (соли ее — ванадаты — устойчивые соединения).

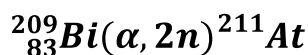
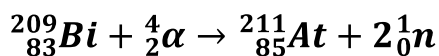
Задача 5. Элемент астат был получен облучением изотопа висмута α -частицами (ядрами атома гелия). Напишите уравнение ядерной реакции в полной и сокращенной формах.

Решение. При составлении уравнений ядерных реакций необходимо учитывать закон сохранения массы веществ (массы электронов при этом не учитываются). Кроме того, заряды всех частиц в левой и правой частях должны быть равны.

В левой части записываем взаимодействующие ядра, в правой — продукты реакции. Учитывая порядковые номера и относительные массы атомов, записываем схему реакции:



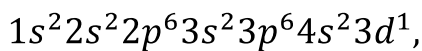
Очевидно, частица x должна иметь заряд 0 (так как $83 + 2 = 85$) и атомную массу $209 + 4 - 211 = 4$. Частица с зарядом 0 - это нейтрон 1_0n , следовательно, должно образоваться 2 нейтрона. Окончательный вид уравнения



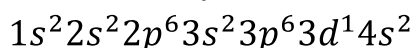
Строение электронных оболочек атомов

Задача 1. *Напишите электронную формулу элемента, атом которого содержит на 3d-подуровне один электрон. В каком периоде, группе и подгруппе он находится и как этот элемент называется?*

Решение. В соответствии со шкалой энергии, 3d-подуровень заполняется после заполнения подуровня $4s^2$



или



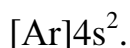
Общее число электронов в атоме, которое определяет порядковый номер элемента в периодической системе, — 21. Это скандий. Из электронной формулы видно, что этот элемент находится в четвертом периоде, третьей группе (три валентных электрона $3d^1 4s^2$), побочной подгруппе (элемент d -семейства).

Задача 2. *Составьте электронную формулу и сокращенную электронную формулу элемента с порядковым номером 20. Покажите распределение электронов по квантовым ячейкам (орбиталям).*

Решение. По порядковому номеру заключаем: в атоме 20 электронов. Данный элемент — кальций (Ca). Электронная формула в соответствии с принципом наименьшей энергии (см. § 2.7) имеет вид



Более компактное написание электронной формулы — ее называют сокращенной электронной формулой — будет



В ней та часть ее, которая соответствует заполненным электронным уровням благородного газа, обозначается его символом (в квадратных скобках) и рядом изображаются остальные электроны.

Электронной формуле атома кальция соответствует следующее распределение электронов по орбиталям:

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§3.1. Ковалентная связь

Учение о химической связи — центральный вопрос современной химии. Без него нельзя понять причин многообразия химических соединений, механизма их образования, строения и реакционной способности.

Образование молекул из атомов приводит к выигрышу энергии, так как в обычных условиях молекулярное состояние устойчивее, чем атомное. Учение о строении атомов объясняет механизм образования молекул, а также природу химической связи.

У атома на внешнем энергетическом уровне может содержаться от одного до восьми электронов. Если число электронов на внешнем уровне атома максимальное, которое он может вместить, то такой уровень называется *завершенным*. Завершенные уровни характеризуются большой прочностью. Таковы внешние уровни атомов благородных газов: у гелия на внешнем уровне два электрона (s^2), у остальных — по восемь электронов (ns^2np^6). Внешние уровни атомов других элементов *незавершенные*, и в процессе химического взаимодействия они завершаются. Химическая связь образуется за счет валентных электронов, но осуществляется она по-разному. Различают три основных типа химических связей: *ковалентную, ионную и металлическую*.

Механизм возникновения ковалентной *связи* рассмотрим на примере образования молекулы водорода:



Ядро свободного атома водорода окружено сферически симметричным электронным облаком, образованным 1s-электроном. При сближении атомов до определенного расстояния происходит частичное *перекрывание* их электронных облаков (орбиталей). В результате между центрами обоих ядер возникает молекулярное двухэлектронное облако, обладающее максимальной электронной плотностью в пространстве между ядрами; увеличение же плотности отрицательного заряда благоприятствует сильному возрастанию сил притяжения между ядрами и молекулярным облаком.

Итак, ковалентная связь образуется в результате перекрывания электронных облаков атомов, сопровождающегося выделением энергии. Если у сблизившихся до касания атомов водорода расстояние между ядрами составляет 0,106 нм, то после перекрывания электронных облаков (образования молекулы H_2) это расстояние составляет 0,074 нм. Обычно наибольшее перекрывание электронных облаков осуществляется вдоль линии, соединяющей ядра двух атомов.

Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных орбиталей. В результате возникновения химической связи между двумя

атомами водорода каждый из них достигает электронной конфигурации атома благородного газа гелия.

Изображать химические связи принято по-разному: 1) с помощью электронов в виде точек, поставленных у химического знака элемента. Тогда образование молекулы водорода можно показать схемой

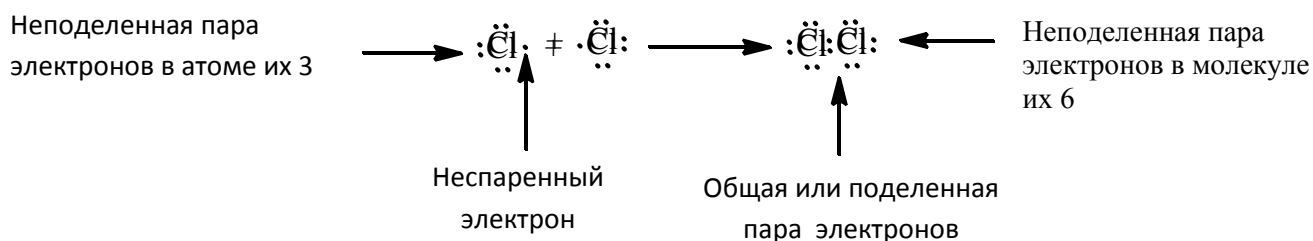


2) с помощью квантовых ячеек (орбиталей), как размещение двух электронов с противоположными спинами в одной молекулярной квантовой ячейке:

Схема, расположенная слева, показывает, что молекулярный энергетический уровень ниже исходных атомных уровней, а значит, молекулярное состояние вещества более устойчиво, чем атомное;

3) часто, особенно в органической химии, ковалентную связь изображают черточкой (штрихом) (например, H—H), которая символизирует пару электронов.

Ковалентная связь в молекуле хлора также осуществляется с помощью двух общих электронов, или электронной пары:



Как видно, каждый атом хлора имеет три неподеленные пары и один неспаренный электрон. Образование химической связи происходит за счет неспаренных электронов каждого атома. Неспаренные электроны связываются в общую пару электронов, называемую также поделенной парой.

Если между атомами возникла одна ковалентная связь (одна общая электронная пара), то она называется одинарной; если больше, то кратной двойной (две общие электронные пары), тройной (три общие электронные пары).

Одинарная связь изображается одной черточкой (штрихом), двойная — двумя, тройная — тремя. Черточка между двумя атомами показывает, что у них пара электронов обобщена, в результате чего и образовалась химическая связь.

С помощью таких черточек изображают структурные формулы молекул (см. § 3.8).

Итак, в молекуле хлора каждый его атом имеет заверченный внешний уровень из восьми электронов (s^2p^6), причем два из них (электронная пара) в одинаковой мере принадлежат обоим атомам.

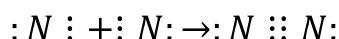
Несколько по-иному изображают связь в молекуле кислорода O_2 . Экспериментально установлено, что кислород является парамагнитным веществом (втягивается в магнитное поле). В его молекуле имеется два неспаренных электрона. Структуру этой молекулы можно изобразить так:



Однозначное решение об изображении электронной структуры молекулы кислорода еще не найдено. Однако ее нельзя изображать так:



В молекуле азота N_2 атомы имеют три общие электронные пары:



Очевидно, молекула азота прочнее молекулы кислорода или хлора, чем и обусловлена значительная инертность азота в химических реакциях.

Химическая связь, осуществляемая электронными парами, называется ковалентной. Это двухэлектронная и двухцентровая (удерживает два ядра) связь. Соединения с ковалентной связью называются гомеополлярными или атомными.

Различают две разновидности ковалентной связи: неполярную и полярную.

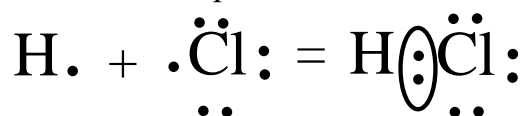
В случае неполярной ковалентной связи электронное облако, образованное общей парой электронов, или электронное облако связи, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. Примером являются двухатомные молекулы, состоящие из атомов одного элемента: $Na, H_2, Cl_2, O_2, N_2, F_2$ и др., в которых электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам.

В случае полярной ковалентной связи электронное облако связи смещено к атому с большей относительной электроотрицательностью.

Примером могут служить молекулы летучих неорганических соединений:

HCl, H_2O, H_2S, NH_3 и др.

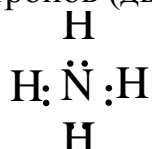
Образование молекулы HCl можно представить схемой



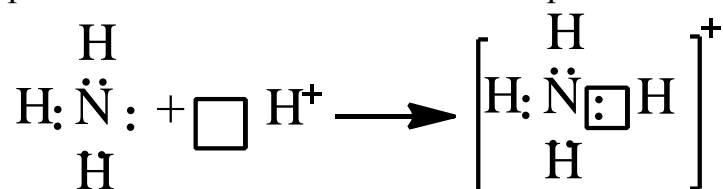
Электронная пара смещена к атому хлора, так как относительная электроотрицательность атома хлора (2,83) больше, чем атома водорода (2,1).

Ковалентная связь образуется не только за счет перекрывания одноэлектронных облаков, — это обменный механизм образования ковалентной связи.

Возможен и другой механизм ее образования — донорно-акцепторный. В этом случае химическая связь возникает за счет двухэлектронного облака одного атома и свободной орбитали другого атома. Рассмотрим в качестве примера механизм образования иона аммония NH_4^+ . В молекуле аммиака атом азота имеет неподеленную пару электронов (двухэлектронное облако):



У иона водорода свободна (не заполнена) $1s$ -орбиталь, что можно обозначить как $\square H^+$. При образовании иона аммония двухэлектронное облако азота становится общим для атомов азота и водорода, т.е. оно превращается в молекулярное электронное облако. А значит, возникает четвертая ковалентная связь. Процесс образования иона аммония можно представить схемой



Заряд иона водорода становится общим (он делокализован, т.е. рассредоточен между всеми атомами), а двухэлектронное облако (неподеленная электронная пара), принадлежащее азоту, становится общим с водородом. В схемах изображение ячейки \square часто опускается.

Атом, предоставляющий неподеленную электронную пару, называется *донором*, а атом, принимающий ее (т. е. предоставляющий свободную орбиталь), называется *акцептором*.

Механизм образования ковалентной связи за счет двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора) называется донорно-акцепторным. Образованная таким путем ковалентная связь называется донорно-акцепторной или координационной связью.

Однако это не особый вид связи, а лишь иной механизм (способ) образования ковалентной связи. По свойствам четвертая N—H-связь в ионе аммония ничем не отличается от остальных трех.

§ 3.2. Свойства ковалентной связи

Характерные свойства ковалентной связи — ее длина, энергия, насыщаемость и направленность.

Длина связи — это межъядерное расстояние. Химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина. Однако мерой прочности связи является энергия связи.

Энергия связи определяется количеством энергии, которое необходимо для разрыва связи. Обычно она измеряется в килоджоулях, отнесенных к 1 моль вещества. Так, согласно опытным данным, длины связи молекул H_2 , Cl_2 и N_2 соответственно составляют 0,074, 0,198 и 0,109 нм (нанометра), а энергии связи соответственно равны 436,242 и 946 кДж/моль. С увеличением кратности связи энергия связи увеличивается, а ее длина уменьшается.

Под *насыщаемостью* понимают способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Например, атом водорода (один неспаренный электрон) образует одну связь, атом углерода (четыре неспаренных электрона в возбужденном состоянии) — не более четырех связей. Вследствие насыщенности связей молекулы имеют определенный состав: H_2 , CH_4 , HCl и т. д. Однако и при насыщенных ковалентных связях могут образоваться более сложные молекулы по донорно-акцепторному механизму.

Направленность ковалентной связи обуславливает пространственную структуру молекул, т. е. их геометрию (форму). Рассмотрим это на примере образования молекул HCl , H_2O и NH_3 .

Известно, что ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрывания электронных орбиталей взаимодействующих атомов. При образовании молекул HCl происходит перекрывание s-орбитали атома водорода с p-орбиталью атома хлора. Молекулы такого типа имеют гантелеобразную форму.

На внешнем уровне атома кислорода имеются два неспаренных электрона. Орбитали их взаимно перпендикулярны, т. е. располагаются относительно друг друга под углом 90° . При образовании молекулы воды орбиталь каждого p-электрона перекрывается орбиталью 1s-электрона атома водорода вдоль линии осей координат в месте, обозначенном более густыми точками. Химические связи в этом случае должны быть направлены под углом 90° .

Экспериментально найдено, что угол между связями в молекуле воды H—O—H равен $104,5^\circ$ (ниже, в конце этого параграфа, объяснено это отклонение).

Таким образом, атом кислорода с двумя неспаренными (валентными) p-электронами образует с водородом молекулу воды, которая имеет *угловую форму*. Очевидно, молекулы такой же формы должны образовывать с водородом аналоги кислорода — сера, селен, теллур.

В образовании молекулы NH_3 участвуют три неспаренных p-электрона атома азота, электронные орбитали которых также взаимно перпендикулярны, и 1s-электроны трех атомов водорода. Связи располагаются вдоль трех осей p-орбиталей. Молекула имеет форму правильной пирамиды: в углах треугольника находятся атомы водорода, в вершине пирамиды — атом азота. Угол между связями H—N—H равен $107,3^\circ$. Молекулы такой же формы (но с другим значением угла) образуют с водородом аналоги азота — фосфор, мышьяк, сурьма.

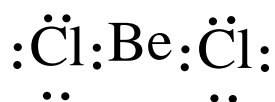
Ковалентные связи, образуемые многовалентными атомами, всегда имеют пространственную направленность. Углы между связями называются *валентными*.

Очень часто электроны, участвующие в образовании ковалентной связи, находятся в различных состояниях, например один в s -, другой в p -орбиталях. Казалось бы, и связи в молекуле по прочности должны быть неравноценными. Однако опыт показывает, что они равнозначны. Это явление объясняется представлением о *гибридизации атомных орбиталей*, введенным Л. Полингом.

Гибридизацию валентных орбиталей рассмотрим на примере образования молекул хлорида бериллия BeCl_2 , хлорида бора BCl_3 и метана CH_4 .

Переход атома бериллия в возбужденное состояние сопровождается разъединением спаренных электронов, т. е. распадом двухэлектронного облака ($2s^2$) на одноэлектронные. Схематически это можно изобразить так:

Перевод $2s$ -электрона на $2p$ -орбиталь, т.е. переход атома в возбужденное состояние, требует затраты энергии, которая с избытком компенсируется в реакции за счет образования двух связей. В возбужденном состоянии бериллий присоединяет два атома хлора:



Обе связи $\text{Be}-\text{Cl}$ одинаково прочны и расположены под углом 180° .

Одинаковая прочность связей объясняется *гибридизацией валентных (внешних) орбиталей*, т. е. смещением их и выравниванием по форме и энергии. В этом случае первоначальная форма и энергия электронных орбиталей атома взаимноизменяются и образуются электронные орбитали одинаковой формы и энергии. Гибридная орбиталь асимметрична и сильно вытянута по одну сторону от ядра (рис. 3.5).

Химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, прочнее связи с участием электронов негибридных (чистых) s - и p -орбиталей, так как при гибридации происходит большее перекрывание. Гибридизация осуществляется тогда, когда в образовании связей данного атома участвуют электроны разного типа (в нашем примере s - и p -электроны). При этом число гибридных орбиталей равно числу исходных.

Таким образом, в образовании химической связи в молекуле BeCl_2 участвуют один s - и один p -электрон центрального атома, т. е. бериллия. В этом случае происходит *sp -гибридизация* орбиталей (читается: эс-пэ-гибридизация) (рис. 3.6). Две гибридные орбитали ориентируются под углом 180° друг к другу, т.е. молекула BeCl_2 имеет *линейную форму* — все три атома расположены на одной линии.

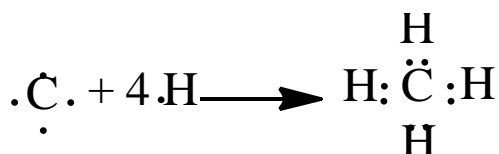
В молекуле хлорида бора BCl_3 осуществляется *sp^2 -гибридизация* орбиталей центрального атома (читается: эс-пэ-два-гибридизация).

У атома бора (электронная структура $1s^2 2s^2 2p^1$, в возбужденном состоянии $1s^2 2s^1 2p^2$) в гибридации участвуют орбитали одного s - и двух p -электронов, что приводит к образованию трех гибридных орбиталей, расположенных под

углом 120° . Молекула BCl_3 имеет форму плоского равностороннего треугольника с атомом. В центре угол между осями гибридных орбиталей составляет 120° , все четыре атома лежат в одной плоскости.

При образовании молекулы метана атом углерода переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся разъединением спаренных $2s$ -электронов, т. е. распадом двухэлектронного облака на одноэлектронные:

Как видно из схемы, атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона (двухвалентен), в возбужденном состоянии (обозначено звездочкой) — четыре (четырёхвалентен) и может присоединить четыре атома водорода:



При образовании молекулы метана у атома углерода подверглись гибридизации орбитали одного s - и трех p - электронов и получились четыре одинаковые гибридные орбитали (рис. 3.10). Такая гибридизация называется sp^3 -гибридизацией (читается эс-пэ-три-гибридизация). Валентный угол между осями гибридных орбиталей составляет $109^\circ 28'$. В результате перекрывания четырех гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода и s -орбиталей четырех атомов водорода образуется прочная молекула метана с четырьмя одинаковыми связями (рис. 3.11).

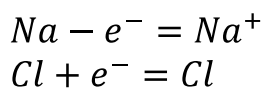
Гибридизацией орбиталей объясняется и тот факт, что валентные углы связей у молекул воды и аммиака меньше тетраэдрического (см. рис. 3.3 и 3.4). Как и в случае образования метана, при образовании молекул воды и аммиака происходит sp^3 -гибридизация атомных орбиталей атомов кислорода и азота. Но у атома углерода все четыре sp^3 -орбитали заняты связывающими электронными парами (см. рис. 3.11), тогда как у атома азота одна sp^3 -орбиталь из четырех занята несвязывающей электронной парой (см. рис. 3.4), а у атома кислорода ими заняты две sp^3 -орбитали (см. рис. 3.3). Таким образом, на изменении угла от тетраэдрического ($109^\circ 28'$) сказывается отталкивающее действие неподделенных (несвязывающих) электронных пар, занимающих sp^3 -гибридные орбитали: у атома азота одна (угол $107,3^\circ$) У атома кислорода их две (угол $104,5^\circ$).

Представление о гибридизации валентных орбиталей широко используется в органической химии.

§ 3.3. Ионная связь

Возникновение ионной связи рассмотрим на примере образования хлорида натрия NaCl . Атомы натрия и хлора, из которых образовалось это соединение, резко отличаются по электроотрицательности: для атома натрия она равна 1,01, для атома хлора 2,83. Как видно из электронных формул Na и, это атомы с незавершенными внешними электронными уровнями. Для завершения внешнего уровня атому натрия легче отдать 1 электрон, чем присоединить 7, а атому хлора легче присоединить 1 электрон, чем отдать 7.

Как показывает опыт, при химических реакциях атом натрия отдает 1 электрон, а атом хлора принимает его. Схематически это можно записать так:



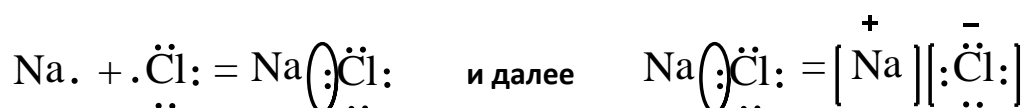
т. е. электронная оболочка атома Na превратилась в устойчивую оболочку атома благородного газа Ne — $1s^2 2s^2 2p^6$ (это натрий-ион Na^+), а оболочка атома Cl — в оболочку атома благородного газа Ar — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (это хлорид-ион Cl^-). Между ионами Na^+ и Cl^- возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется соединение NaCl.

Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется электровалентной или ионной связью. Соединения, которые образовались путем притяжения ионов, называются гетерополярными или ионными.

Ионные соединения образуют атомы элементов, резко отличных по электроотрицательности, например атомы элементов главных подгрупп I и II групп с элементами главных подгрупп VI и VII групп. Ионных соединений сравнительно немного.

Молекулы хлорида натрия NaCl существуют только в парообразном состоянии. В твердом (кристаллическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов. Молекулы в этом случае отсутствуют (см. § 3.7).

Ковалентная связь является более общим типом химической связи. Теория связи объясняет возникновение ионной связи из ковалентной предельной односторонней поляризации (смещением) общей электронной пары, когда последняя переходит во владение одного из соединяющихся атомов. Например:



В приведенном примере предельная односторонняя поляризация производится атомом хлора, проявляющим неметаллические свойства (электроотрицательность $H_{Cl} = 2,83$). Молекулярное электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому хлора. Это равносильно переходу электрона от атома натрия к атому хлора.

Очевидно, *полярную ковалентную связь можно определить как разновидность ковалентной связи, которая претерпела лишь незначительную одностороннюю поляризацию* (связующее электронное облако сместилось к атому с большей относительной электроотрицательностью). Она является промежуточной между ионной и неполярной ковалентной связями.

Таким образом, в механизме возникновения неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной связей нет принципиального различия. Они различаются лишь степенью поляризации (смещения) общих электронных пар. Природа химической связи едина.

Предсказать полярность связи можно на основании значений относительной электроотрицательности атомов элементов (см. табл. 2.2). Чем больше разность относительных электроотрицательностей связанных атомов (обозначим ее через $\Delta\chi$), тем сильнее выражена полярность. Предельно высокое значение $\Delta\chi$ в соединении CsF (4,1 - 0,86 = 3,24).

Итак, химическая связь между атомами ионная вплоть до $\Delta\chi \approx 2$; при $\Delta\chi = 0$ это связь неполярная ковалентная; в промежуточных случаях — полярная ковалентная.

В действительности связи не бывают ионными на 100%. Поэтому говорят о степени или доле ионности связи. Ее определяют опытным путем. Оказывается, даже в таком соединении, как CsF, ионная связь выражена только на 89%.

Ионная связь в отличие от ковалентной связи характеризуется ненаправленностью в пространстве и ненасыщаемостью. Ненаправленность связи определяется тем, что каждый ион, представляющий как бы заряженный шар, может притягивать ион противоположного знака по любому направлению. Взаимодействие ионов противоположного знака не приводит к компенсации силовых полей: способность притягивать ионы противоположного знака у них остается по другим направлениям (ненасыщаемость). Например, в кристалле NaCl каждый ион Na^+ взаимодействует с шестью ионами Cl^- и наоборот. Таким образом, вследствие не насыщенности и ненаправленности ионной связи соединения, состоящие из ионов, представляют собой твердые тела с ионной кристаллической решеткой.

§ 3.4. Полярные и неполярные молекулы

Односторонняя поляризация приводит к неравномерному распределению электронной плотности в молекуле. Например, в молекуле HCl электронная плотность около ядра хлора выше, чем около ядра водорода. Электрические центры положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают в одной точке, а находятся на некотором расстоянии (рис. 3.12). Молекула при общей нейтральности представляет собой электрический диполь с зарядом q^- у атома хлора и q^+ у атома водорода. Такие связи и молекулы называются полярными. Заряды атомов в молекуле q называются эффективными зарядами (в молекуле HCl $q_{Cl} = -0,18$, $q_H = +0,18$ абсолютного заряда электрона, степень ионности связи 18%).

Мера полярности связи и молекулы — электрический момент диполя μ («мю») — определяется произведением

$$\vec{\mu} = q\vec{l}$$

где q — эффективный заряд; l — длина диполя.

В СИ единица электрического момента диполя выражается значением $3,33 \cdot 10^{30}$ Кл·м (кулон-метр).

Электрический момент диполя — векторная величина. Направление его условно принимают от положительного заряда к отрицательному — в сторону смещения связующего электронного облака.

Электрические моменты диполей экспериментально определены для различных связей и большого числа веществ (они имеют значения от 0 до $36,6 \cdot 10^{-30}$ Кл · м).

Следует отличать полярность молекулы от полярности связи. Для двухатомных молекул типа АВ эти понятия совпадают, как это уже показано на примере молекулы HCl. В таких молекулах чем больше разность электроотрицательностей элементов, тем больше электрический момент диполя.

В многоатомных молекулах связь между атомами может быть полярной, а сами молекулы в зависимости от пространственного строения могут быть как полярными, так и неполярными. Электрический момент диполя в таких молекулах определяется числом полярных связей и их направленностью. Он равен векторной сумме моментов диполя отдельных связей. Например, электрический момент диполя связи C=O равен $9 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, а молекулы CO₂ — нулю. Это объясняется тем, что в линейной молекуле CO₂ векторы связей радиально направлены от центра, а потому результирующий момент μ равен нулю (рис. 3.13, а). В угловой молекуле H₂O связи расположены под углом 104,5° и векторная сумма μ двух связей выражается диагональю параллелограмма (сложение векторов производится по правилу параллелограмма сил, рис. 3.13, б). Для воды $\mu = 6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Если геометрическая результирующая векторов различных электрических моментов диполей не равна нулю, то молекула полярна.

В свою очередь, по значению и направлению μ до некоторой степени можно судить о геометрическом строении молекулы. Например, для молекулы SO₂ $\mu = 5,4 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Очевидно, она, как и молекула воды, должна иметь угловое строение.

Молекулы, содержащие неполярную ковалентную связь, называются *неполярными* или *гомеополярными*. У таких молекул связующее электронное облако распределяется симметрично между ядрами обоих атомов и ядра в равной мере действуют на него. Примером могут служить молекулы простых веществ, состоящие из атомов одного элемента: H₂, F₂, Cl₂, O₂ и др. Электрический момент диполя таких молекул равен нулю. Как уже отмечалось, неполярными являются и многие симметрично построенные молекулы сложных веществ, хотя связи между атомами у них полярны. Веществ с неполярной ковалентной связью немного.

Способность молекул (и отдельных связей) поляризоваться под влиянием внешнего электрического поля называется *поляризуемостью*. Это может происходить и под влиянием поля, создаваемого приближившейся полярной молекулой. Поэтому поляризуемость имеет большое значение в химических реакциях.

Всегда важно учитывать полярность молекулы и ее электрический момент диполя. С последним связана реакционная способность веществ. Как правило, чем больше электрический момент диполя молекулы, тем выше реакционная способность вещества. С электрическим моментом диполя связана также и растворимость веществ.

Полярные молекулы жидкостей благоприятствуют электролитической диссоциации растворенных в них электролитов.

§ 3.5. Металлическая связь

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. Так, по одному электрону содержат 16 элементов, по два — 58, по три — 4 элемента и ни одного — только Pd. Атомы элементов Ge, Sb и РЬ имеют на внешнем уровне по 4 электрона, Sbi Bi— по 5 и Po— 6, но эти элементы не являются характерными металлами.

Элементы металлы образуют простые вещества — металлы. В обычных условиях это кристаллические вещества (кроме ртути). Как видно, каждый атом натрия окружен восемью соседними. На примере натрия рассмотрим природу химической связи в металлах.

У атома натрия, как и у других металлов, имеется избыток валентных орбиталей и недостаток электронов. Так, валентный электрон ($3s^1$) может занимать одну из 9 свободных орбиталей $-3s$ (одна), $3p$ (три) и $3d$ (пять). При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Такой тип химической связи называется *металлической связью*.

Металлическую связь образуют элементы, атомы которых на внешнем уровне имеют мало валентных электронов по сравнению с общим числом внешних энергетически близких орбиталей, а валентные электроны из-за небольшой энергии ионизации слабо удерживаются в атоме. Химическая связь в металлических кристаллах сильно делокализована, т. е. электроны, осуществляющие связь, обобществлены (“электронный газ”) и перемещаются по всему куску металла, в целом электронейтрального.

Металлическая связь характерна для металлов в твердом и жидком состоянии. Это свойство агрегатов атомов, расположенных непосредственной близости друг к другу. Однако в парообразном состоянии атомы металлов, как и всех веществ, связаны между собой ковалентной связью. Пары металлов состоят из отдельных молекул (одноатомных и двухатомных). Прочность связи в кристалле больше, чем в молекуле металла, а потому процесс образования металлического кристалла протекает с выделением энергии.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку и в ее основе лежит обобщение валентных электронов. Однако электроны,

которые осуществляют ковалентную связь, находятся вблизи соединенных атомов и прочно с ними связаны. Электроны же, осуществляющие металлическую связь, свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам. Именно поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, а с металлической — пластичны, т. е. они изменяют форму при ударе, прокатываются в тонкие листы и вытягиваются в проволоку.

Металлической связью объясняются физические свойства металлов.

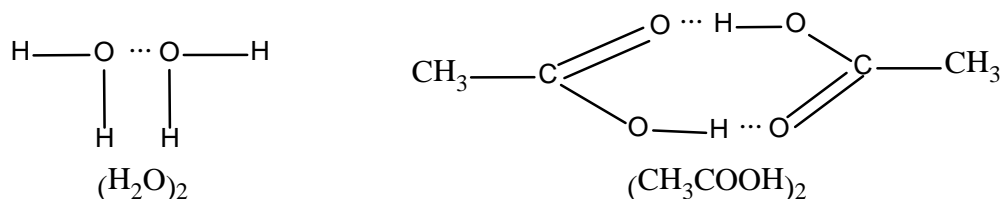
§ 3.6. Водородная связь

Водородная связь — это своеобразная химическая связь. Она может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

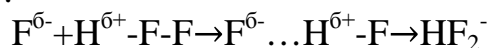
Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент — фтор, кислород, азот, реже хлор, сера. Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от водорода к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объеме, то протон взаимодействует с неподеленной электронной парой другого атома или иона, обобществляя ее. В результате образуется вторая, более слабая связь, получившая название *водородной*.

Ранее водородную связь сводили к электростатическому притяжению между протоном и другой полярной группой. Но более правильным следует считать, что в ее образование вносит вклад и донорно-акцепторное взаимодействие. Для этой связи характерны направленность в пространстве и насыщенность.

Обычно водородную связь обозначают точками и этим указывают, что она намного, слабее ковалентной связи (примерно в 15—20 раз). Тем не менее она ответственна за ассоциацию молекул. Например, образование димеров (в жидком состоянии они наиболее устойчивы) воды и уксусной кислоты можно представить схемами:



Как видно из этих примеров, посредством водородной связи объединены две молекулы воды, а в случае уксусной кислоты — две молекулы кислоты с образованием циклической структуры. Водородная связь оказывает влияние на свойства многих веществ. Так, благодаря водородной связи фтороводород в обычных условиях существует в жидком состоянии (ниже 19,5 °С) и содержит молекулы состава от H_2F_2 до H_6F_6 . Благодаря водородной связи образуется гидродифторид-ион HF_2^- :



который входит в состав солей — гидрофторидов (KHF_2 — гидрофторид калия, NH_4^+HF_2 — гидрофторид аммония).

Наличием водородных связей объясняется более высокая температура кипения воды ($100\text{ }^\circ\text{C}$) по сравнению с водородными соединениями элементов подгруппы кислорода (H_2S , H_2Se , H_2Te). В случае воды надо затратить дополнительную энергию на разрушение водородных связей.

Особенно распространены водородные связи в молекулах белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных соединений, а потому эти связи играют важную роль в химии процессов жизнедеятельности.

§ 3.7. Типы кристаллических решеток

Твердые вещества, как правило, имеют кристаллическое строение. Оно характеризуется правильным расположением частиц в строго определенных точках пространства. При мысленном соединении этих точек пересекающимися прямыми линиями образуется пространственный каркас, который называют *кристаллической решеткой*. Точки, в которых размещены частицы, называются *узлами кристаллической решетки*. В узлах воображаемой решетки могут находиться ионы, атомы или молекулы. Они совершают колебательные движения. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает, что проявляется в тепловом расширении тел.

В зависимости от вида частиц и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решеток: ионные, атомные, молекулярные и металлические.

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются *ионными*. Их образуют вещества с ионной связью. Примером может служить кристалл хлорида натрия, в котором, как уже отмечалось, каждый ион натрия окружен шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион — шестью ионами натрия. Такому расположению соответствует наиболее плотная упаковка, если ионы представить в виде шаров, размещенных в кристалле. Очень часто кристаллические решетки изображают, где указывается только взаимное расположение частиц, но не их размеры.

Число ближайших соседних частиц, вплотную примыкающих к данной частице в кристалле или в отдельной молекуле, называется координационным числом.

В решетке хлорида натрия координационные числа обоих ионов равны 6. Итак, в кристалле хлорида натрия нельзя выделить отдельные молекулы соли. Их нет. Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую макромолекулу, состоящую из равного числа ионов Na^+ и Cl^- , Na_nCl_n где n — большое число (см. рис. 3.15). Связи между ионами в таком кристалле весьма прочны. Поэтому вещества с ионной решеткой обладают сравнительно высокой твердостью. Они тугоплавки и малолетучи.

Плавление ионных кристаллов приводит к нарушению геометрически правильной ориентации ионов относительно друг друга и уменьшению прочности связи между ними. Поэтому расплавы их проводят электрический ток. Ионные соединения, как правило, легко растворяются в жидкостях, состоящих из полярных молекул, например в воде.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называются *атомными*. Атомы в таких решетках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примером может служить алмаз — одна из модификаций углерода. Алмаз состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя соседними атомами. Координационное число углерода в алмазе 4. Структура алмаза показана на рис. 11.1. В решетке алмаза, как и в решетке хлорида натрия, молекулы отсутствуют. Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую молекулу. В неорганической химии известно большое число веществ с атомной кристаллической решеткой. Они имеют высокие температуры плавления (у алмаза свыше 3500 °С), прочны и тверды, практически нерастворимы в жидкостях. Атомная кристаллическая решетка характерна для твердого бора, кремния, германия и соединений некоторых элементов с углеродом и кремнием.

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных и неполярных), называются *молекулярными*. Молекулы в таких решетках соединены между собой сравнительно слабыми межмолекулярными силами. Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления, нерастворимы или малорастворимы в воде, их растворы почти не проводят электрический ток. Число неорганических веществ с молекулярной решеткой невелико. Примерами их являются лед, твердый оксид углерода (IV) («сухой лед»), твердые галогеноводороды, твердые простые вещества, образованные одно- (благородные газы), двух- ($F_2, Cl_2, Br_2, I_2, H_2, O_2, N_2$), трех- (O_3), четырех- (P_4), восьми- (S_8) атомными молекулами. Большинство кристаллических органических соединений имеют молекулярную решетку.

В твердом состоянии металлы образуют *металлические* кристаллические решетки. Последние обычно описывают как сочетание катионов металла, связанных воедино валентными электронами, т. е. отрицательно заряженным «электронным газом». Электроны электростатически притягивают катионы, обеспечивая стабильность решетки. На рис. 3.18 представлено схематическое изображение металлической решетки (свободные электроны показаны точками). Сравните ее с другими типами кристаллических решеток.

§ 3.8. Структурные формулы

Состав соединения изображается в виде химических формул: эмпирических, электронных и структурных. В качестве примера напомним соответствующие формулы молекул водорода, воды, аммиака и метана.

Эмпирические, или *молекулярные*, *формулы* отражают только качественный и количественный состав молекул, т. е. вид и число атомов в соединении.

Электронные формулы состоят из символов элементов, вокруг которых точками обозначены электроны внешнего уровня, а между атомами — связующие электронные пары. Они показывают порядок соединения атомов в молекуле, а также природу химической связи и механизм образования молекулы из атомов, а потому часто применяются для объяснения поведения соединений в различных реакциях. Две точки между атомами в электронных формулах обозначают места перекрывания электронных облаков, а значит, и наибольшую плотность связующего двухэлектронного облака.

Структурные электронные формулы, или *формулы строения*, — это формулы, в которых каждая связующая электронная пара изображается черточкой (штрихом). Они, как и электронные формулы, показывают порядок соединения атомов в молекуле, их взаимосвязь друг с другом. Для упрощения структурные формулы принято изображать в сокращенном виде, отмечая только связи между атомами, образующими цепь. Например, этан $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$, бутан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$. Структурная формула не указывает пространственного расположения атомов в молекулах, как правило, довольно сложного. Показать его можно с помощью моделей — шаростержневых и масштабных. У первых шарики-атомы соединяются с помощью стержней, символизирующих валентные связи, у вторых пластилиновые шарики вдавлены друг в друга, демонстрируя заполнение пространства молекулы. Обе модели наглядно передают форму молекулы. Модель молекулы метана, где углерод соединен с четырьмя одинаковыми атомами водорода, можно представить в виде тетраэдра (правильного четырехгранника): в центре его находится атом углерода, в вершинах — атомы водорода. Таким образом, четыре валентности углерода направлены в пространстве к четырем вершинам тетраэдра. Эти направления сохраняются и при образовании углеродных цепей. Молекулу этана можно представить фигурой, состоящей из двух тетраэдров, соединенных вершинами, ит. д.

В химии обычно пользуются структурными формулами, памятуя, что атомы имеют пространственное расположение. Эти формулы применяют только для соединений с ковалентной связью, имеющих молекулярные кристаллические решетки. К последним относятся подавляющее большинство органических соединений, многие кислоты и некоторые оксиды неметаллов.

§ 3.9. Степень окисления

Степень окисления атома (элемента) относится к основным понятиям химии. Оно введено для характеристики состояния атома в соединении.

При определении этого понятия условно предполагают, что в соединении связующие (валентные) электроны переходят к более электроотрицательным атомам, а потому соединения состоят только из положительно и отрицательно заряженных ионов. В действительности же в большинстве случаев происходит не полная отдача электронов, а только смещение электронной пары или, точнее, связующего электронного облака от одного атома к другому.

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что оно состоит только из ионов.

Это понятие можно определить и иначе: *степень окисления — это тот электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами в соединении, перешли к более электроотрицательным атомам, а электронные пары, принадлежащие одинаковым атомам, были бы между ними поделены.*

Из приведенных определений следует, что степень окисления выражает значение электрического заряда (в единицах заряда электрона) и основывается на предположении о принадлежности электронов каждой связи в молекуле или ионе более электроотрицательным атомам.

Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обычно выражают арабскими цифрами со знаком + или — и ставят над символом элемента. Например: $Na_2^{+1} O^{-2}$, Cl_2^0

Отрицательное значение степени окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов, т. е. в их сторону смещено связующее электронное облако. Отрицательную степень окисления (—1) имеет атом фтора во всех его соединениях.

Положительное значение степени окисления имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам, т. е. связующее электронное облако оттянуто от них. К таковым относятся металлы в соединениях. Степень окисления щелочных металлов равна +1, а щелочно-земельных +2.

Нулевое значение степени окисления имеют атомы в молекулах простых веществ, например водорода, хлора, азота, так как в этом случае электронное облако в равной мере принадлежит обоим атомам. Если вещество находится в атомном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю.

Степень окисления может представлять собой и дробное число. Например, степень окисления железа в магнитном железняке Fe_3O_4 равна +8/3. Дробные степени окисления не имеют смысла при объяснении связи в химических соединениях, но они могут быть использованы для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. У одноатомных ионов степень окисления равна заряду иона: для иона K^+ +1, для иона Ca^{2+} +2, для иона S^{2-} — 2 и т. д.

В большинстве соединений атомы водорода имеют степень окисления +1, только в гидридах металлов, например $NaNH_2$, CaH_2 , она равна — 1. Кислород в большинстве соединений имеет степень окисления —2, но, например, в соединении с фтором F_2O +2, а в пероксидах -1.

Пользуясь этими сведениями, можно вычислять степень окисления атомов в сложных соединениях, учитывая, что

алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона.

В качестве примера рассмотрим вычисление степени окисления фосфора в фторофосфорной кислоте H_3PO_4 . Сумма всех степеней окисления атомов в соединении должна быть равна нулю. Поэтому, обозначив степень окисления фосфора через x и умножив известные нам степени окисления водорода (+1) и кислорода (−2) на число их атомов в соединении, составим уравнение

$$(+1) \cdot 3 + x + (-2) \cdot 4 = 0, \text{ откуда } x = +5.$$

Допустим, требуется найти степень окисления хрома в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Сумма всех степеней окисления атомов в ионе должна быть равна заряду иона. Тогда $2x + (-2) \cdot 7 = -2$, отсюда $2x = +12$, а $x = +6$.

Многие атомы (а значит, и элементы) имеют несколько значений степени окисления. В качестве примера можно привести элементы VII группы периодической системы — хлор и марганец. В соляной кислоте степень окисления хлора равна −1, в свободном состоянии в молекуле Cl_2 равна нулю; в кислотах: хлорноватистой HClO , хлористой HClO_2 , хлорноватой HClO_3 , хлорной HClO_4 — она соответственно равна +1, +3, +5, +7. В соединениях MnO , Mn_2O_3 , Mn_2O_4 , MnO_2 , K_2MnO_4 , KMnO_4 степень окисления марганца соответственно равна +2, +3, +4, + $\frac{8}{3}$, +6, +7. У атомов элементов VII группы высшая положительная степень окисления равна +7.

У атомов элементов VI группы, например у серы, в соединениях наиболее характерные степени окисления −2, +4, +6. Высшая степень окисления элемента равна +6.

В V группе азот в соединениях HNO_3 , NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , NH_3 проявляет степени окисления +5, +4, +3, +2, +1, −3 соответственно. Высшая степень окисления равна +5.

В соединениях элементов IV группы высшая степень окисления равна +4, у элементов III группы +3, у элементов II группы +2, а у щелочных металлов +1.

Зная степень окисления, составляют формулы бинарных соединений. Так, чтобы написать формулу нитрида кремния, по табл. 2.2 определяем, что у азота большая относительная электроотрицательность, чем у кремния. Число электронов, сметаемых к азоту, равно 4, и степень окисления кремния +4. К атому азота может сместиться 3 электрона (на его р-орбиталях 3 неспаренных электрона). Тогда степень окисления азота будет равна −3, а формула соединения Si и N будет Si_3N_4 .

Высшая положительная степень окисления проявляется, когда в образовании связи принимают участие все валентные электроны атома. Численно она равна номеру группы периодической системы и является важной количественной характеристикой элемента в его соединениях. Наименьшее значение степени окисления элемента, которое встречается в его соединениях, принято называть *низшей степенью окисления*. Все остальные степени окисления элемента называют *средними* или *промежуточными*. Например, у

атома (элемента) серы высшая степень окисления равна +6, низшая -2, промежуточная +4.

Изменение степеней окисления элементов по группам периодической системы отражает периодичность изменения химических свойств элементов с ростом порядкового номера.

Степень окисления весьма удобно применять при классификации различных веществ, описании их свойств и при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций. Покажем это на нескольких примерах. Определив степень окисления фосфора в кислотах HPO_3 (+5), H_3PO_4 (+5), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (+5) и H_3PO_3 (+3), можно сделать вывод, что первые три являются сходными между собой соединениями, так как в них степень окисления фосфора одинакова и равна +5, и по свойствам отличаются от фосфористой кислоты H_3PO_3 в которой степень окисления фосфора равна +3.

Второй пример — окисление SO_2 в SO_3 и HSO_3^- в HSO_4^- . В обоих случаях степень окисления серы изменяется от +4 до +6, т. е. происходит один и тот же процесс окисления.

Зная степень окисления элемента в соединении, можно предсказать, окислительные или восстановительные свойства проявит это соединение. Так, сера в сульфатной кислоте H_2SO_4 имеет высшую степень окисления (+6) и, следовательно, больше не может отдавать электронов, а потому серная кислота может быть только окислителем. В сероводороде H_2S сера, наоборот, имеет низшую степень окисления (-2) и больше не может присоединять электронов (образован октет), а потому сероводород может быть только восстановителем. Однако сернистая кислота H_2SO_3 (сера в ней имеет промежуточную степень окисления +4) и может как отдавать, так и присоединять электроны) в зависимости от условий может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Подобное заключение можно сделать об однотипных соединениях аналогов серы — селена и теллура. В высшей степени окисления атомы селена и теллура сильно отличаются от атомов со степенью окисления +4 и особенно -2. Это относится к элементам и другим подгруппам периодической системы.

Особенно широко применяется понятие степени окисления при изучении окислительно-восстановительных реакций.

§ 3.10. Химическая связь и валентность

Валентность атома (элемента) также относится к основным понятиям химии. Она характеризует способность атомов элементов к образованию химических связей. Ранее ее определяли как число атомов одновалентного элемента, с которым соединяется один атом данного элемента. Так, в соляной кислоте HCl хлор одновалентен, в воде H_2O кислород двухвалентен, в аммиаке NH_3 азот трехвалентен, в метане CH_4 углерод четырехвалентен, в PCl_5 фосфор пятивалентен, в SF_6 сера шестивалентна, в ReF_7 рений семивалентен, в XeO_4 ксенон восьмивалентен.

Понять физический смысл валентности и структурных формул помогло учение о строении атомов и химической связи. Атомы элементов способны отдавать, присоединять электроны или образовывать общие электронные пары. Электроны, которые участвуют в образовании химических связей между атомами, называются *валентными*. Это наиболее слабо связанные электроны.

У химических элементов общее число валентных электронов в атоме, как правило, равно номеру группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Так, атом серы (элемент VI группы) содержит всего 16 электронов, из них валентных 6.

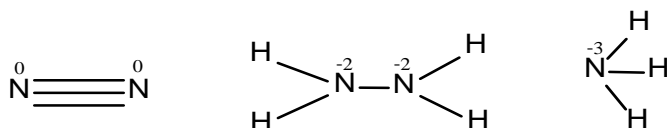
К валентным относятся прежде всего электроны внешних незавершенных уровней. Однако валентными могут быть и электроны второго снаружи уровня (например, у d-элементов), а также электроны третьего снаружи уровня (например, у f-элементов).

С развитием учения о химической связи изменялось и само понятие валентности. В настоящее время

валентность определяется как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими.

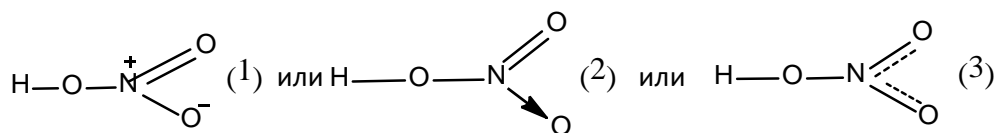
Число же связей, которые может образовывать атом, равно числу его неспаренных электронов. И валентность атома элемента в простейших случаях определяется числом неспаренных электронов в нем, идущих на образование общих электронных пар. При этом не учитывается полярность образовавшихся связей, а потому валентность не имеет знака. Следует подчеркнуть, что валентность, определяемая как число связей, не может быть ни отрицательной, ни нулевой.

Рассмотрим это положение на примерах азота N_2 , гидразина N_2H_4 , аммиака NH_3 , иона аммония NH_4 и азотной кислоты HNO_3 . Схема распределения электронов по квантовым ячейкам атома азота дана в § 2.7. Из нее легко сделать вывод, что поскольку азот имеет три неспаренных электрона, он может образовывать три химические связи и его валентность равна трем. Обозначая каждую электронную пару ковалентной связи черточкой, получим структурные формулы:



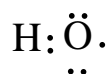
Во всех этих соединениях азот трехвалентен. Однако степень окисления азота различна и соответственно равна 0, —2, —3 (цифры над символами). В ионе аммония NH_4 азот четырехвалентен, но степень окисления азота равна —3. При присоединении протона к молекуле NH_3 валентность азота увеличилась с 3 до 4, но степень окисления не изменилась.

Валентность азота в молекуле азотной кислоты также равна четырём. В настоящее время структурную формулу азотной кислоты изображают так:

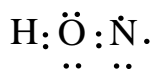


При этом имеется в виду, что оба атома кислорода, связанные только с азотом, равноценны; они находятся на одинаковом расстоянии от атома азота и несут каждый по половинному заряду электрона, т. е. четвертая связь азота разделена поровну между двумя атомами кислорода. При этом атомы в молекуле имеют устойчивые электронные конфигурации внешних уровней: у кислорода и азота — восьмиэлектронные, а у водорода — двухэлектронные. Электронную структуру азотной кислоты последовательно можно вывести так.

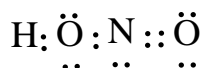
1. Атом водорода связывается с атомом кислорода ковалентной связью:



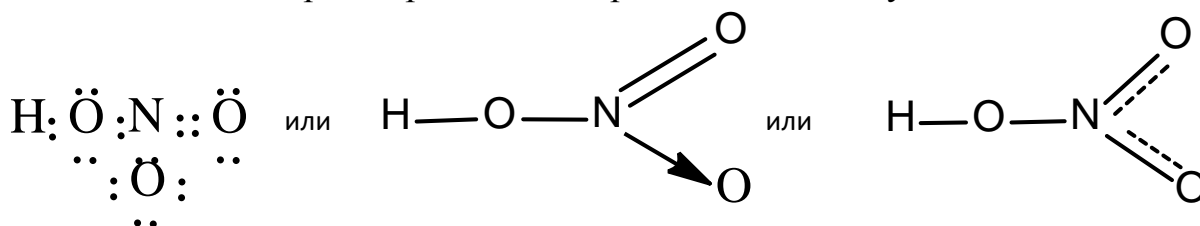
2. За счет неспаренного электрона атом кислорода образует ковалентную связь с атомом азота:



3. Два неспаренных электрона атома азота образуют ковалентную связь со вторым атомом кислорода:



4. Третий атом кислорода, возбуждаясь, образует свободную 2p-орбиталь путем спаривания неспаренных электронов (при возбуждении такое спаривание возможно). Взаимодействие неподеленной пары азота со свободной орбиталью третьего атома кислорода приводит к образованию молекулы азотной кислоты:



В азотной кислоте атом азота может отдать один электрон с подуровня 2s одному из атомов кислорода и тогда будет иметь четыре неспаренных электрона, т. е. станет четырехвалентным в виде N^+ (первая формула).

Азот не может быть пятивалентным. Высшим пределом является такое значение валентности, которое равно числу возможных орбиталей (квантовых ячеек) на внешнем уровне атома. У атомов элементов второго периода, куда входит и азот, на внешнем уровне имеется четыре орбитали: одна s- и три p-орбитали. А значит, максимальное число ковалентных связей (в том числе и образованных по донорно-акцепторному механизму) 4. С увеличением же номера периода возрастает число образуемых связей, т. е. возрастает валентность элементов. Однако степень окисления азота в азотной кислоте равна +5.

Рассмотрим еще один пример определения валентности атомов. Химическая связь в молекуле CO очень прочна (1071 кДж/моль), а физические свойства оксида углерода (II) близки к свойствам азота. Это объясняется образованием тройной связи в молекуле CO.

За счет двух неспаренных электронов атомов углерода и кислорода возникают две ковалентные связи. Третья связь возникает по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома кислорода (донора) и свободной орбитали атома углерода (акцептора) (на схеме электроны углерода изображены звездочками). Таким образом, валентность углерода и кислорода в оксиде углерода (II) равна 3, а степень окисления: углерода +2, кислорода —2.

Сопоставим оба понятия. Степень окисления — условное, формальное понятие. Например, эффективный заряд хлора в хлороводороде равен —0,18, а в хлориде натрия —0,87, однако степень окисления хлора равна —1 (учитывается только число принятых или отданных электронов). К тому же далеко не все вещества состоят из ионов (см. определение степени окисления).

Во многих случаях степень окисления атома элемента не совпадает с числом образуемых им связей, т. е. не равна валентности данного элемента. Особенно наглядно это видно на примере органических соединений. Известно, что в органических соединениях валентность углерода равна 4 (образует четыре связи), однако степень окисления углерода, как легко подсчитать, в метане CH_4 равна —4, в метаноле CH_3OH —2, в формальдегиде CH_2O , в муравьиной кислоте HCOOH +2, в CO_2 +4.

Валентность измеряется только числом ковалентных химических связей, в том числе возникших и по донорно-акцепторному механизму. Нельзя говорить о валентности атомов в соединениях, в которых отсутствуют ковалентные связи, надо говорить о степени окисления. В неорганической химии во многих случаях валентность атома теряет определенность: ее числовое значение зависит от знания химического строения соединения.

По формулам большинства неорганических соединений можно судить лишь о степени окисления элементов, а не о их валентности.

Поэтому в неорганической химии предпочтительнее применять понятие степени окисления, а в органической — валентности (валентность — основное понятие теории строения органических соединений А. М. Бутлерова). Это оправдано тем, что большинство неорганических соединений имеет немолекулярное строение, а большинство органических — молекулярное. И нельзя эти два понятия отождествлять, даже если они численно совпадают.

Глава 4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 4.1. Скорость химических реакций

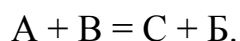
Сущность химических реакций сводится к разрыву связей в исходных веществах и возникновению новых связей в продуктах реакции. При этом общее число атомов каждого элемента до и после реакции остается постоянным. Поскольку образование связей происходит с выделением, а разрыв связей — с поглощением энергии, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Очевидно, если разрушаемые связи в исходных веществах менее прочны, чем образующиеся в продуктах реакции, то энергия выделяется, и наоборот. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты.

Со скоростью химических реакций связаны представления о превращении веществ, а также экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. Учение о скоростях и механизмах химических реакций называется *химической кинетикой*.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

При этом безразлично, о каком из участвующих в реакции веществе идет речь: все они связаны между собой уравнением реакции, и по изменению концентрации одного из веществ можно судить о соответствующих изменениях концентраций всех остальных. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время — в секундах или минутах. Если, например, исходная концентрация одного из реагирующих веществ составляла 1 моль/л, а через 4 сот начала реакции она стала 0,6 моль/л, то средняя скорость реакции будет равна $(1 - 0,6)/4 = 0,1$ моль/л·с).

Рассмотрим в общем виде скорость реакции, протекающей по уравнению



По мере расходования вещества А скорость реакции уменьшается. Отсюда следует, что скорость реакции может быть определена лишь для некоторого промежутка времени. Определится средняя скорость реакции (v):

$$v = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Знак минус ставится потому, что, несмотря на убывание концентрации вещества А и, следовательно, на отрицательное значение разности $c_2 - c_1$ скорость реакции может быть только положительной величиной. Можно также следить за изменением концентрации одного из продуктов реакции —

веществ С или D; она в ходе реакции будет возрастать, и потому в правой части уравнения нужно ставить знак плюс. Поскольку скорость реакции все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают только *истинную скорость* реакции и, т. е. скорость в данный момент времени.

§ 4.2. Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации c , температуры и присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления — для газовых реакций, от измельчения — для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

Влияние концентраций реагирующих веществ. Чтобы осуществлялось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ:

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции (I) этот закон выразится уравнением

$$v = kc_A \cdot c_B,$$

где c_A, c_B — концентрации веществ А и В, моль/л; k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*. Основной закон химической кинетики часто называют *законом действующих масс*.

Из уравнения (4.2) нетрудно установить физический смысл константы скорости k : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно единице.

Константа скорости реакции k зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентраций.

Уравнение (4.2), связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением реакции*. Если опытным путем определено кинетическое уравнение реакции, то с его помощью можно вычислять скорости при других концентрациях тех же реагирующих веществ.

Основной закон химической кинетики не учитывает реагирующие вещества, находящиеся в твердом состоянии, ибо их концентрации постоянны и они реагируют лишь на поверхности. Так, например, для реакции горения угля: $C + O_2 = CO_2$ кинетическое уравнение реакции имеет вид: $v = kc_{O_2}$, где k — константа скорости. Это величины постоянные. Обозначив произведение

постоянных величин через k получим $u = k'cO_2$. т.е. скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

Влияние температуры. Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа:

при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2—4 раза.

Математически эта зависимость выражается соотношением

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

где v_{t_1}, v_{t_2} — скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах, а γ — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10°.

Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции. Температура влияет на скорость химической реакции, увеличивая константу скорости.

§ 4.3. Энергия активации

Сильное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Согласно этой теории в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные частицы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию, — этот процесс называется *активацией*. Один из способов активации — увеличение температуры: при повышении температуры число активных частиц сильно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации.

Ее определяют опытным путем, обозначают буквой E_a и обычно выражают в кДж/моль. Так, например, для соединения водорода и йода ($H_2 + I_2 = 2HI$) $E_a = 167,4$ кДж/моль, а для распада йодоводорода ($2HI = H_2 + I_2$) $E_a = 186,2$ кДж/моль.

Энергия активации E_a зависит от природы реагирующих веществ и служит характеристикой каждой реакции. Эти представления поясняются на примере реакции в общем виде $A_2 + B_2 = 2AB$. Ось ординат характеризует потенциальную энергию системы, ось абсцисс — ход реакции: исходное состояние - переходное состояние — конечное состояние. Чтобы реагирующие

вещества A_2 и B_2 образовали продукт реакции AB , они должны преодолеть энергетический барьер C .

На это затрачивается энергия активации E_a , на значение которой возрастает энергия системы. При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая *переходным состоянием* или *активированным комплексом* (в точке C), последующий распад которого приводит к образованию конечного продукта AB .

Если при распаде активированного комплекса выделяется больше энергии, чем это необходимо для активации частиц, то реакция экзотермическая. Примером эндотермической реакции служит обратный процесс — образование из вещества AB веществ A_2 и B_2 : $2AB = A_2 + B_2$. В этом случае процесс протекает также через образование активированного комплекса A_2B_2 , однако энергия активации больше, чем для прямого процесса: $E'_a = E_a + \Delta H$

(ΔH — тепловой эффект реакции). Для протекания эндотермических реакций требуется подвод энергии извне.

Как видно, разность энергий конечного состояния системы ($H_{\text{кон}}$) и начального ($H_{\text{нач}}$) равна тепловому эффекту реакции.

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$$

Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации: если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолеет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно.

При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и ионные реакции протекают с очень большой скоростью (практически мгновенно).

§ 4.4. Понятие о катализе и катализаторах

Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов. Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру, тем более, что ее повышение далеко не всегда возможно.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химических реакций.

Одни катализаторы сильно ускоряют реакцию — положительный катализ, или просто катализ, другие — замедляют — отрицательный катализ. Примерами положительного катализа могут служить получение серной кислоты, окисление аммиака в азотную кислоту с помощью платинового катализатора и др. Примерами отрицательного катализа являются замедление взаимодействия раствора сульфита натрия с кислородом воздуха в присутствии

этилового спирта или уменьшение скорости разложения пероксида водорода в присутствии небольших количеств сульфатной кислоты (0,0001мас. частей) и др. Отрицательный катализ часто называют *ингибированием*, а отрицательные катализаторы, снижающие скорость реакции, — *ингибиторами* (механизм действия последних отличен от действия катализаторов).

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называют каталитическими.

Каталитическое воздействие может быть оказано на большинство химических реакций. Число катализаторов очень велико, а их каталитическая активность весьма различна. Она определяется изменением скорости реакции, вызываемым катализатором.

Сам катализатор в реакциях не расходуется и в конечные продукты не входит.

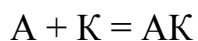
Различают два вида катализа — *гомогенный* (однородный) и *гетерогенный* (неоднородный) катализ.

При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему — газовую или жидкую, между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела. Например, каталитическое разложение гидроген пероксида в присутствии раствора солей (жидкая фаза). Для гомогенного катализа установлено, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора.

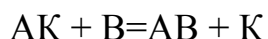
При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор — твердое вещество, а реагирующие вещества — газы или жидкости. Примерами могут служить окисление аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твердая фаза) или разложение пероксида водорода (жидкая фаза) в присутствии угля или оксида марганца (IV) (твердая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Поэтому активность твердого катализатора зависит и от свойств его поверхности (размера, химического состава, строения и состояния).

Действие положительных катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции, другими словами, — к снижению высоты энергетического барьера. При этом образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии и скорость реакции сильно возрастает.

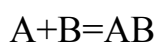
Механизм действия катализаторов обычно объясняют образованием промежуточных соединений с одним из реагирующих веществ. Так, если медленно протекающую реакцию $A + B = AB$ вести в присутствии катализатора K , то катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение:



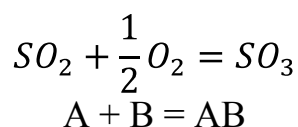
Реакция протекает быстро, так как энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение АК взаимодействует с другим исходным веществом, при этом катализатор высвобождается:



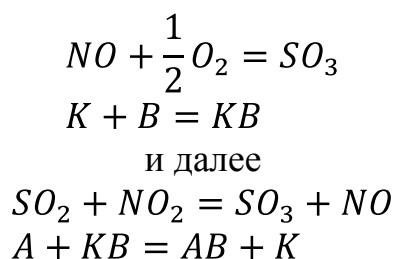
Энергия активации этого процесса также мала, а потому реакция протекает с достаточной скоростью. Если теперь оба процесса, протекающие одновременно, суммировать, то получим окончательное уравнение быстро протекающей реакции:



Приведем конкретный пример — окисление SO_2 в SO_3 с участием катализатора NO:



Эта реакция протекает медленно. Но при введении катализатора образуется промежуточное соединение:

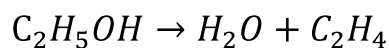


Твердая поверхность катализатора неоднородна. На ней имеются так называемые *активные центры*, на которых главным образом протекают каталитические реакции. Реагирующие вещества адсорбируются на этих центрах, в результате чего увеличивается концентрация их на поверхности катализатора. А это отчасти приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является сильное повышение химической активности адсорбированных молекул. Под действием катализатора у адсорбированных молекул ослабевают связи между атомами, и они становятся более реакционноспособными. И в этом случае реакция ускоряется благодаря снижению энергии активации (в том числе за счет образования поверхностных промежуточных соединений).

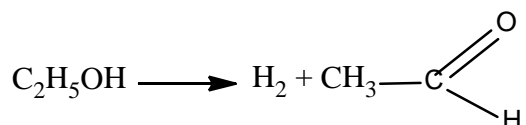
Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердого катализатора. Такие вещества называются *каталитическими ядами*. В качестве примера можно привести соединения мышьяка, ртути, свинца, цианистые соединения, к которым особенно чувствительны платиновые катализаторы. В производственных условиях реагирующие вещества подвергают очистке от каталитических ядов, а уже отравленные катализаторы регенерируют.

Однако имеются и такие вещества, которые усиливают действие катализаторов данной реакции, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются *промоторами* (промотирование платиновых катализаторов добавками железа, алюминия и др.).

Следует особо отметить, что действие катализаторов избирательно, поэтому, применяя разные катализаторы, можно получить из одного и того же вещества разные продукты. Так, например, в присутствии катализатора оксида алюминия Al_2O_3 при $300^\circ C$ из этилового спирта получают воду и этилен:



При той же температуре, но в присутствии мелко раздробленной меди, из этилового спирта образуются водород и уксусный альдегид:



Опыт показывает, что для каждой реакции имеется свой оптимальный катализатор.

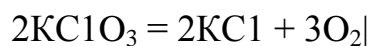
Роль катализаторов в химическом производстве исключительно велика. Получение сульфатной кислоты, синтез аммиака, получение из твердого угля жидкого топлива, переработка нефти и природного газа, получение искусственного каучука, пластмасс, гидрогенизация жиров — вот далеко не полный перечень важнейших производств, где применяются катализаторы. Очевидно, поиски новых, все более совершенных катализаторов будут способствовать повышению производительности труда и снижению себестоимости продукции.

Особую роль играют биологические катализаторы — *ферменты*. С их участием протекают сложные химические процессы в растительных и животных организмах.

§ 4.5. Необратимые и обратимые реакции

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми.

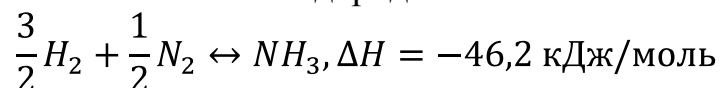
Примером такой реакции может служить разложение хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании:



Реакция прекратится тогда, когда весь хлорат калия превратится в хлорид калия и кислород. Необратимых реакций не так много. Большинство реакций являются обратимыми.

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.

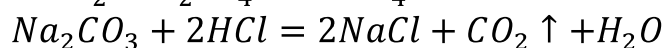
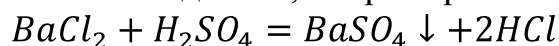
В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны. Примером такой реакции может служить синтез аммиака из водорода и азота:



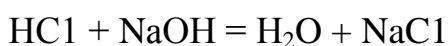
В технике обратимые реакции, как правило, невыгодны. Поэтому различными методами (изменение температуры, давления и др.) их делают практически необратимыми.

Необратимыми называются такие реакции, при протекании которых:

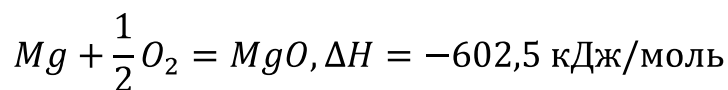
- 1) образующиеся продукты уходят из сферы реакции — выпадают в виде осадка, выделяются в виде газа, например:



- 2) образуется малодиссоциированное соединение, например вода:



- 3) реакция сопровождается большим выделением энергии, например горение магния:



В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставится знак равенства или стрелка.

§ 4.6. Химическое равновесие

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением *химического равновесия*. Например, в реакции синтеза аммиака (§ 10.4) 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 реакции равны между собой.

В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется подвижным или динамическим равновесием. И 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 $[H_2]$, $[N_2]$, $[NH_3]$, тогда как неравновесные концентрации обозначают так: C_{H_2} , C_{N_2} , C_{NH_3}

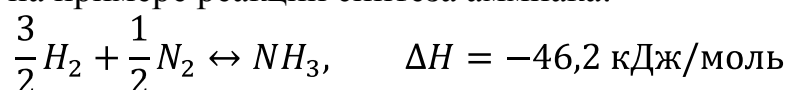
На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ — и давление. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается, и концентрация всех реагирующих веществ изменяется до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется *смещением* (или *сдвигом*) *химического равновесия*. Если при изменении условий увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия в сторону продуктов реакции. Если же увеличивается концентрация исходных веществ, то равновесие смещается в сторону их образования.

§ 4.7. Принцип Ле Шателье

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием *принципа подвижного равновесия* или *принципа Ле Шателье*.

Если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие.

Поясним это на примере реакции синтеза аммиака:



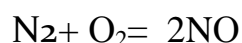
Если внешнее воздействие выражается в увеличении концентрации азота или водорода, то оно благоприятствует реакции, вызывающей уменьшение

концентрации этих веществ, и, следовательно, равновесие сместится в сторону образования аммиака. Соответственно увеличение концентрации аммиака смещает равновесие в сторону исходных веществ.

Поскольку прямая реакция, как видно из уравнения, протекает с выделением теплоты, повышение температуры смеси благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты, и равновесие сместится в сторону исходных веществ; понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону продукта реакции.

Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, необходимо подсчитать число молекул в левой и правой частях уравнения. В приведенном примере в левой части уравнения содержится две молекулы, а в правой — одна. Поскольку увеличение давления должно благоприятствовать процессу, ведущему к уменьшению числа молекул, то в данном случае равновесие сместится в сторону продукта реакции. Очевидно, уменьшение давления сместит равновесие в сторону исходных веществ.

Если же в уравнении обратимой реакции число молекул в левой части равно числу молекул в правой части, например

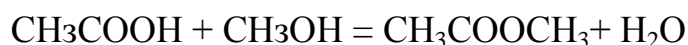


то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Следует заметить, что все катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия влияния не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению.

Способы смещения равновесия в желаемом направлении, основанные на принципе Ле Шателье, играют огромную роль в химии. Синтез аммиака и многие другие промышленные процессы были освоены благодаря применению способов смещения равновесия в направлении, обеспечивающем высокий выход получаемого вещества.

Во многих процессах смещение химического равновесия в сторону продуктов реакции достигается путем вывода образующихся веществ из сферы реакции. Так, например, чтобы сместить равновесие в реакции этерификации



в сторону образования метилацетата, в систему вводят сульфатную кислоту, поглощающую воду.

О смещении равновесия между недиссоциированными молекулами и ионами при электролитической диссоциации.

Глава 5. РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

§ 5.1. Численное выражение состава растворов

В природе и технике растворы имеют огромное значение. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоение пищи связано переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды являются растворами. Растворами являются важнейшие физиологические жидкости — кровь, лимфа и др. Многие химические реакции протекают в растворах.

Растворы — это однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух и более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия.

Так, например, раствор серной кислоты состоит из растворителя — воды (первый компонент), растворенного вещества — кислоты (второй компонент) и продуктов их взаимодействия — гидратированных ионов: H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} ; раствор гидроксида калия — из воды, гидроксида калия и гидратированных ионов K^+ и OH^- .

По агрегатному состоянию растворы бывают жидкие, твердые и газообразные. Примером жидких растворов могут быть растворы солей в воде; примером твердых — сплав никеля и меди (из которых делают разменную монету) или сплав серебра и золота; примером газообразных — смеси газов, воздух. Наибольшее значение имеют жидкие (водные) растворы.

Важной характеристикой любого раствора является его состав.

Существуют различные способы численного выражения состава растворов: массовая доля растворенного вещества, молярная концентрация и др.

Массовая доля растворенного вещества — это безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора, т. е.

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m}$$

где $\omega_{\text{в}}$ — массовая доля растворенного вещества; $m_{\text{в}}$ — масса растворенного вещества m — общая масса раствора.

Массовую долю растворенного вещества обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества — серной кислоты в воде равна 0,05, или 5%. Это означает, что в растворе серной кислоты массой 100 г содержится серная кислота массой 5 г и вода массой 95 г.

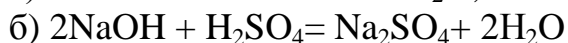
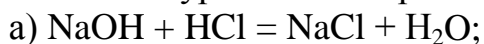
Молярная концентрация или молярность — это величина, равная отношению количества растворенного вещества к объему раствора, т. е.

$$c(\chi X) = \frac{n(X)}{V}$$

где $c(X)$ — молярная концентрация частиц X ; $n(X)$ — количество вещества частиц X , содержащихся в растворе, V — объем раствора. Основной единицей молярной концентрации является моль/л. Примеры записи молярной концентрации: $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,5$ моль/л, $c(\text{NH}_4^+) = 10$ моль/л, $c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется молярным.

Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль вещества, то он называется децимолярным, 0,01 моль — сантимольным, 0,001 моль — миллимолярным. Молярность раствора обычно обозначается буквой М. Например, 1 М NaOH — молярный раствор гидроксида натрия, 1 л такого раствора содержит 1 моль вещества или $1 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 40 \text{ г NaOH}$; 0,01 М NaOH — сантимольный раствор, 1 л его содержит 0,01 моль, т. е. $0,01 \cdot 40 \text{ г} = 0,4 \text{ г NaOH}$, и т. д. Чтобы приготовить, например, децимолярный раствор гидроксида натрия, надо отвесить 4 г его, внести в литровую мерную колбу, на горлышке которой отмечен объем, точно равный 1 л, добавить дистиллированной воды до полного растворения вещества и затем раствор довести дометки [нижняя часть мениска должна касаться метки]. Пользоваться молярной концентрацией удобно, так как известно количество вещества, содержащееся в определенном объеме раствора. Например, для нейтрализации 1 л 1 М раствора NaOH необходимы в соответствии с уравнениями реакций:



следующие объемы растворов кислот: 1 л 1 М HCl или 0,5 л 1 М H₂SO₄. Очевидно, на нейтрализацию 0,5 л 2 М раствора NaOH потребуется 0,5 л 2 М HCl, или 0,5 л 1 М H₂SO₄, или 0,25 л 2 М H₂SO₄ и т. д.

§ 5.2. Растворимость веществ в воде

Растворимость — это свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе. В воде могут растворяться твердые, жидкие и газообразные вещества.

По растворимости в воде все вещества делятся на три группы: 1) *хорошо* растворимые, 2) *мало* растворимые и 3) практически нерастворимые. Последние называют также нерастворимыми веществами. Однако следует отметить, что абсолютно нерастворимых веществ нет. Если опустить в воду стеклянную палочку или кусочек золота или серебра, то они в ничтожно малых количествах все же растворяются в воде. Как известно, растворы серебра или золота в воде убивают микробов.

Стекло, серебро, золото — это примеры практически нерастворимых в воде веществ (твердые вещества). К ним следует также отнести керосин, растительное масло (жидкие вещества), благородные газы (газообразные

вещества). Примером малорастворимых в воде веществ могут служить гипс, сульфат свинца (твердые вещества), диэтиловый эфир, бензол (жидкие вещества), метан, азот, кислород (газообразные вещества). Многие вещества в воде растворяются весьма хорошо. Примером таких веществ могут служить сахар, медный купорос, гидроксид натрия (твердые вещества), спирт, ацетон (жидкие вещества), хлороводород, аммиак (газообразные вещества).

Из приведенных примеров следует, что растворимость прежде всего зависит от природы веществ. Кроме того, она зависит также от температуры и давления. Сам процесс растворения обусловлен взаимодействием частиц растворимого вещества и растворителя; это самопроизвольный процесс.

Процесс растворения твердых веществ в жидкостях можно представить так: под влиянием растворителя от поверхности твердого вещества постепенно отрываются отдельные ионы или молекулы и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Если растворитель соприкасается с большим количеством вещества, то через некоторое время раствор становится насыщенным.

Насыщенным называется такой раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.

Чтобы приготовить насыщенный *раствор*, надо в воду при данной температуре добавлять при перемешивании вещество до тех пор, пока не образуется осадок, т. е. избыток вещества останется нерастворенным. В этом случае наступит *динамическое равновесие* между раствором и избытком растворяемого вещества: сколько частиц вещества будет переходить в раствор, столько их будет выделяться (кристаллизоваться) из раствора. В насыщенном растворе при данной температуре содержится максимально возможное количество растворенного вещества.

В *ненасыщенном* растворе содержится меньше вещества, а в *пересыщенном* — больше, чем в насыщенном. Пересыщенные растворы весьма неустойчивы. Легкое сотрясение сосуда или введение в раствор кристалла соли вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества. Пересыщенные растворы образуют сахароза, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{C(X)OONa}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.

Часто малорастворимые и практически нерастворимые вещества объединяют одним названием — малорастворимые. Тогда говорят только о растворимых и малорастворимых веществах.

Количественно растворимость выражается концентрацией насыщенного раствора. Чаще всего ее выражают максимальным числом граммов вещества, которое можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре. Это количество иногда называют *коэффициентом растворимости* или просто *растворимостью* вещества. Так, например, при 18°C в 100 г воды растворяется 51,7 г соли нитрата свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (т. е. растворимость этой соли при 18°C

равна 51,7). Если при той же температуре сверх этого количества добавить еще соли нитрата свинца (II), то она не растворится, а выпадет в виде осадка.

Говоря о растворимости вещества, следует указывать температуру при растворении. Чаще всего растворимость твердых веществ с увеличением температуры возрастает. Это наглядно изображается с помощью КРИВЫХ растворимости. По оси абсцисс откладывают температуру, а по оси ординат — коэффициент растворимости. Однако растворимость некоторых веществ при увеличении температуры возрастает незначительно или даже уменьшается.

На коэффициент растворимости твердого тела в воде давление влияет весьма незначительно, так как при растворении не происходит заметного изменения объема системы.

С помощью кривых растворимости легко рассчитать, сколько соли выпадет из раствора при его охлаждении. Например, если взять 100 г воды и приготовить при 45°C насыщенный раствор нитрата калия, а затем его охладить до 0°C, то, как следует из кривой растворимости, должно выпасть 60 г кристаллов соли. По кривым растворимости легко определяют коэффициент растворимости веществ при разных температурах.

Выделение вещества из раствора при понижении температуры называется *кристаллизацией*. Если в растворе содержались примеси, то при кристаллизации вещество всегда получается чистым, так как по отношению к примесям раствор остается ненасыщенным даже при понижении температуры и примеси не выпадают в осадок. На этом основан метод очистки веществ, называемый *перекристаллизацией*.

При растворении газов в воде выделяется теплота. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры растворимость газов уменьшается, а при понижении — увеличивается. Растворимость газов увеличивается при повышении давления. Так как объем газа, растворяющийся в данном объеме воды, не зависит от давления, то растворимость газа обычно выражают в мл, растворяющихся в 100 г растворителя.

§ 5.3. Тепловые явления при растворении

Растворение веществ сопровождается тепловым эффектом: выделением или поглощением теплоты — в зависимости от природы вещества. При растворении в воде, например, гидроксида калия, серной кислоты наблюдается сильное разогревание раствора, т. е. выделение теплоты, а при растворении нитрата аммония — сильное охлаждение раствора, т. е. поглощение теплоты. В первом случае осуществляется *экзотермический* процесс ($\Delta H < 0$), во втором — *эндотермический* ($\Delta H > 0$). Теплота растворения ΔH — это количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при растворении 1 моль вещества. Так, для гидроксида калия $\Delta H^\circ = -55,65$ кДж/моль, а для нитрата аммония $\Delta H^\circ = +26,48$ кДж/моль.

В результате химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем образуются соединения, которые называют *сольватами* (или *гидратами*, если растворителем является вода). Образование таких соединений роднит растворы с химическими соединениями.

Великий русский химик Д. И. Менделеев создал химическую теорию растворов, которую он обосновал многочисленными экспериментальными данными, изложенными в его книге «Исследования водных растворов по их удельному весу», вышедшей в 1887г. «Растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным веществом», — писал он в своей книге. Теперь известна природа этих сил. Сольваты (гидраты) образуются за счет донорно-акцепторного, ион-дипольного взаимодействия, за счет водородных связей, а также дисперсионного взаимодействия (в случае растворов родственных веществ, например бензола и толуола).

Особенно склонны к гидратации (соединению с водой) ионы. Ионы присоединяют полярные молекулы воды, в результате образуются гидратированные ионы (см. § 5.4); поэтому, например, в растворе ион меди (II) голубой, в безводном сульфате меди он бесцветный. Многие из таких соединений непрочны и легко разлагаются при выделении их в свободном виде, однако в ряде случаев образуются прочные соединения, которые можно легко выделить из раствора кристаллизацией. При этом выпадают кристаллы, содержащие молекулы воды.

Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называются *кристаллогидратами*, а вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется *кристаллизационной*. Кристаллогидратами являются многие природные минералы. Ряд веществ (в том числе и органические) получают в чистом виде только в форме кристаллогидратов. Д. И. Менделеев доказал существование гидратов серной кислоты, а также ряда других веществ.

Таким образом, растворение — не только физический, но и химический процесс. Растворы образуются путем взаимодействия частиц растворенного вещества с частицами растворителя. Ученик Д. И. Менделеева Д. П. Коновалов всегда подчеркивал, что между химическими соединениями и растворами нет границ.

Жидкие растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. Как и химические соединения, они однородны и характеризуются тепловыми явлениями, а также часто наблюдающейся концентрацией — сокращением объема при смешивании жидкостей. С другой стороны, в отличие от химических соединений растворы не подчиняются закону постоянства состава. Они, как и смеси, могут быть легко разделены на составные части. Процесс растворения есть физико-химический процесс, а растворы — физико-химические системы.

Много внимания изучению растворов уделял М. В. Ломоносов. Он провел исследования по установлению зависимости растворимости веществ от

температуры, изучал выделение и поглощение теплоты при растворении и открыл охлаждающие смеси. М. В. Ломоносов впервые установил, что растворы замерзают (кристаллизуются) при более низкой температуре, чем растворитель. Он же дал молекулярно-кинетическое объяснение растворению, близкое к современному, полагая, что частицы растворенного вещества равномерно распределяются среди частиц растворителя.

Около 40 лет научной работы посвятил изучению растворов Л. И. Менделеев. Его химическая теория растворов оказалась исключительно плодотворной. На ее основе возникли новые научные дисциплины — такие, как физико-химический анализ, химия комплексных соединений, электрохимия неводных растворов. Ныне эта теория общепризнанна.

Большой вклад в развитие химической теории растворов сделали известные русские ученые Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков, Н. С. Курнаков.

§ 5.4. Электролиты и неэлектролиты

Хорошо известно, что одни вещества в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток, другие в тех же условиях ток не проводят. Это можно наблюдать с помощью простого прибора. Он состоит из угольных стержней (электродов), присоединенных проводами к электрической сети.

В цепь включена электрическая лампочка, которая показывает присутствие или отсутствие тока в цепи. Если опустить электроды в раствор сахара, то лампочка не загорается. Но она ярко загорится, если их опустить в раствор хлорида натрия.

Вещества, распадающиеся на ионы в растворах или расплавах и потому проводящие электрический ток, называются электролитами.

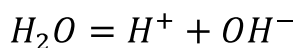
Вещества, которые в тех же условиях на ионы не распадаются в электрический ток не проводят, называются неэлектролитами.

К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли, к неэлектролитам — большинство органических соединений, а также вещества, в молекулах которых имеются только ковалентные неполярные или малополярные связи. Электролиты — проводники второго рода. В растворе или расплаве они распадаются на ионы, благодаря чему и протекает ток. Очевидно, чем больше ионов в растворе, тем лучше он проводит электрический ток. Чистая вода электрический ток проводит очень плохо.

Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется электролитической диссоциацией.

Так, хлорид натрия NaCl при растворении в воде полностью распадается на ионы натрия Na^+ и хлорид-ионы Cl^- . Вода образует ионы водорода H^+ и

гидроксид-ионы OH^- лишь в очень незначительных количествах, являясь слабым электролитом.



§ 5.5. Теория электролитической диссоциации

Для объяснения особенностей водных растворов электролитов шведским ученым С. Аррениусом в 1887 г. была предложена теория электролитической диссоциации. В дальнейшем она была развита многими учеными на основе учения о строении атомов и химической связи. Современное содержание этой теории можно свести к следующим трем положениям:

Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы — положительные и отрицательные.

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома — это простые ионы (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т. д.) — или из нескольких атомов — это сложные ионы. Многие ионы окрашены. Например, ион MnO_4^- имеет малиновый цвет, ион CrO_4^{2-} — желтый, ионы Na^+ и Cl^- бесцветны. Само название «ион» в переводе с греческого означает «странствующий». В растворе ионы беспорядочно передвигаются («странствуют») в различных направлениях.

Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные — к аноду. Поэтому первые называются катионами, вторые — анионами.

Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами.

Диссоциация — обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости. Например, уравнение диссоциации молекулы электролита KA на катион K^+ и анион A^- в общем виде записывается так:



Теория электролитической диссоциации является одной из основных теорий в неорганической химии и полностью согласуется с атомно-молекулярным учением и теорией строения атома.

§ 5.6. Механизм диссоциации

Существенным является вопрос о механизме электролитической диссоциации. В самом деле, почему электролиты диссоциируют на ионы? Учение о химической связи атомов помогает ответить на этот вопрос.

Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью. Как известно, эти вещества состоят из ионов (см. § 3.3). При их растворении диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате связь между ионами ослабевает, происходит переход ионов из кристалла в раствор. При этом образуются *гидратированные ионы*, т. е. ионы, химически связанные с молекулами воды.

Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества также ориентируются диполи воды, которые своими отрицательными полюсами притягиваются к положительному полюсу молекулы, а положительными полюсами — к отрицательному полюсу. В результате этого взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью, полярная молекула превращается в ионную и затем легко образуются гидратированные ионы. Диссоциация полярных молекул может быть полной или частичной.

Таким образом, электролитами являются соединения с ионной или полярной связью — соли, кислоты и основания. И диссоциировать на ионы они могут в полярных растворителях.

§ 5.7. Гидратация ионов

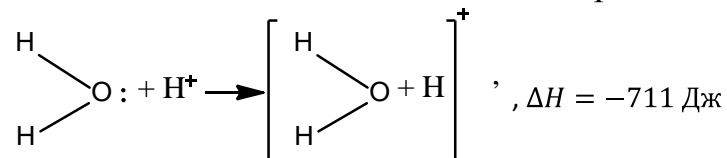
Известный русский химик И. А. Каблуков показал, что электролитическую диссоциацию, нельзя объяснить без химической теории растворов Д. И. Менделеева. Как известно, Д. И. Менделеев экспериментально обосновал образование химических соединений при взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Действительно, при растворении происходит химическое взаимодействие растворенного вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов, а затем они диссоциируют на ионы. Эти ионы связаны с молекулами воды, т. е. гидратированы. И. А. Каблуков полагал, что в водном растворе содержатся только гидратированные ионы. В настоящее время это представление общепринято.

Итак, гидратация ионов (в общем случае сольватация) — основная причина диссоциации. Она отчасти затрудняет их обратное соединение (ассоциацию).

Гидратированные ионы содержат как постоянное, так и переменное число молекул воды. Гидрат постоянного состава образует ион водорода H^+ , удерживающий одну молекулу воды, — это гидратированный протон $H^+(H_2O)$.

В научной литературе его изображают формулой H_3O^+ и называют *ионом гидроксония*.

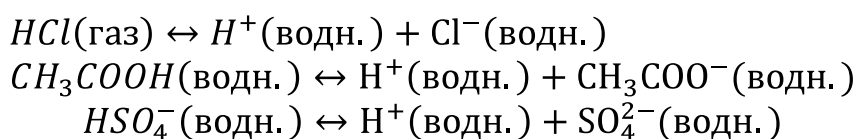
Следует помнить, что в растворах нет иона H^+ , а есть ион H_3O^+ , который иногда для простоты условно обозначают символом H^+ . Говоря об ионе водорода в растворах, всегда имеют в виду ион гидроксония. Механизм возникновения прочной ковалентной связи в ионе H_3O^+ донорно-акцепторный:



Молекула воды — донор, протон — акцептор.

Однако мнения химиков разделились. Одни полагают, что в растворе существуют только ионы гидроксония H_3O^+ , а другие считают, что помимо H_3O^+ имеются также ионы H_9O_4^+ (который можно представить как $\text{H}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и H_7O_3^+ ($\text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ни то, ни другое предположение экспериментально не подтверждено. Большинство других ионов также образуют гидраты переменного состава. Поэтому лучше изображать ион водорода как H^+ (водн.), что означает гидратированный ион водорода. Аналогично следует поступать и при написании других гидратированных ионов.

Например:



Но обычно для простоты написания указания в скобках опускают.

§ 5.8. Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах

С помощью теории электролитической диссоциации дают определения и описывают свойства кислот, оснований и солей.

Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода.

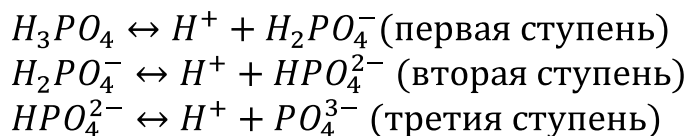
Например:



Основность кислоты определяется числом катионов водорода, которые образуются при диссоциации. Так, HCl , HNO_3 — одноосновные кислоты — образуется один катион водорода; H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_4 — двухосновные, а H_3PO_4 , H_3AsO_4 — трехосновные, так как образуются соответственно два и три катиона водорода. Из четырех атомов водорода, содержащихся в молекуле уксусной кислоты CH_3COOH , только один, входящий в карбоксильную группу, —

COOH, способен отщепляться в виде катиона H^+ , — уксусная кислота одноосновная.

Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато (постепенно).
Например:



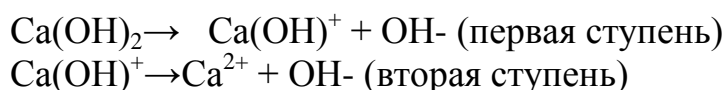
Диссоциация многоосновной кислоты протекает главным образом по первой ступени, в меньшей степени по второй и лишь в незначительной степени — по третьей.

Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксидионы.

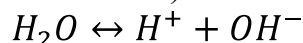
Например: $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$; $NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Основания, растворимые в воде, называются щелочами. Их немного. Это основания щелочных и щелочно-земельных металлов: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH и $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$. Большинство оснований в воде малорастворимо.

Кислотность основания определяется числом его гидроксильных групп (гидроксогрупп). Например, NH_4OH — однокислотное основание, $Ca(OH)_2$ — двухкислотное, $Fe(OH)_3$ — трехкислотное и т. д. Двух- и многокислотные основания диссоциируют ступенчато.

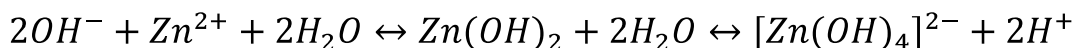


Однако имеются электролиты, которые при диссоциации одновременно образуют катионы водорода, и гидроксид-ионы. Эти электролиты называются *амфотерными* или *амфолитами*. К ним относятся вода, гидроксиды цинка, алюминия, хрома и ряд других веществ. Вода, например, диссоциирует на ионы H^+ и OH^- (в незначительных количествах):



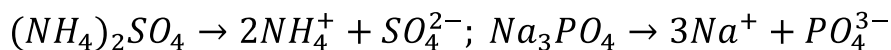
Следовательно, у нее в равной мере выражены и кислотные свойства, обусловленные наличием катионов водорода H^+ , и щелочные свойства, обусловленные наличием ионов OH^- .

Диссоциацию амфотерного гидроксида цинка $Zn(OH)_2$ можно выразить уравнением

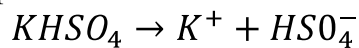


Солями называются электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (или катион аммония) и анионы кислотных остатков.

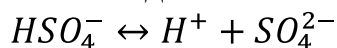
Например:



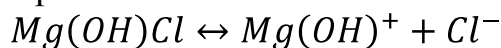
Так диссоциируют средние соли. Кислые же и основные соли диссоциируют ступенчато. У кислых солей вначале отщепляются ионы металлов, а затем катионы водорода. Например:



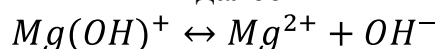
и далее



У основных солей вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы. Например:



и далее



§ 5.9. Степень диссоциации

Поскольку электролитическая диссоциация — процесс обратимый, то в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью *диссоциации* (обозначается греческой буквой α — альфа).

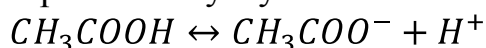
Степень диссоциации — это отношение числа распавшихся на ионы молекул n к общему числу растворенных молекул N

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, а если $\alpha = 1$ или 100%, то электролит полностью распадается на ионы. Если же $\alpha = 20\%$, то это означает, что из 100 молекул данного электролита 20 распалось на ионы.

Различные электролиты имеют различную степень диссоциации. Опыт показывает, что она зависит от концентрации электролита и от температуры. С уменьшением концентрации электролита, т. е. при разбавлении его водой, степень диссоциации всегда увеличивается. Как правило, увеличивает степень диссоциации и повышение температуры. По степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые (см. ниже).

Рассмотрим смещение равновесия, устанавливающегося между недиссоциированными молекулами и ионами при электролитической диссоциации слабого электролита — уксусной кислоты:



При разбавлении раствора уксусной кислоты водой равновесие сместится в сторону образования ионов, — степень диссоциации кислоты возрастает. Наоборот, при упаривании раствора равновесие смещается в сторону образования молекул кислоты — степень диссоциации уменьшается.

§ 5.10. Сильные и слабые электролиты

Различают сильные и слабые электролиты.

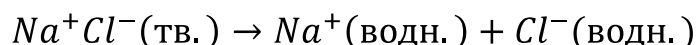
Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы.

К ним относятся:

- 1) хроморстворимые соли
- 2) многие минеральные кислоты, например HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_3 , HClO_4 ;
- 3) основания щелочных и щелочно-земельных металлов. Диссоциация сильного электролита, например NaCl , обычно изображается уравнением



Как отмечалось выше, в кристалле хлорида натрия отсутствуют молекулы NaCl . При растворении кристаллическая структура разрушается, гидратированные ионы переходят в раствор. Молекулы в растворе также отсутствуют. Поэтому о недиссоциированных молекулах в растворах сильных электролитов можно говорить лишь условно. Их скорее можно представлять как ионные пары: (Na^+Cl^-) , т. е. находящиеся близко друг около друга противоположно заряженные ионы (сблизившиеся до расстояния, равного сумме радиусов ионов). Это якобы недиссоциированные молекулы или, как их называют, *квазимолекулы*. Тогда уравнение реакции (а) следовало бы записать так



Однако для простоты его пишут как уравнение (а), под символом NaCl понимая ионную пару (квазимолекулу). Концентрация квазимолекул в растворе всегда очень мала, а концентрация ионов велика.

Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы.

К ним относятся:

- 1) почти все органические кислоты;
- 2) некоторые минеральные кислоты, например H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HClO , H_2SiO_3 ;
- 3) многие основания металлов (кроме оснований щелочных и щелочно-земельных металлов), а также NH_4OH , который можно изображать как гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. К слабым электролитам относится вода. Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

§ 5.11. Реакции ионного обмена

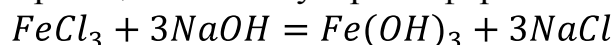
Согласно теории электролитической диссоциации все реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они называются *ионными реакциями*, а уравнения этих реакций — *ионными уравнениями*. Они проще уравнений реакций, записанных в молекулярной форме, и имеют более общий характер. При составлении ионных уравнений реакций следует руководствоваться тем, что вещества малодиссоциированные, малорастворимые (выпадающие в осадок) и газообразные записываются в молекулярной форме. Знак↓, стоящий при формуле вещества, обозначает, что это вещество уходит из сферы реакции в виде осадка; знак | обозначает, что вещество удаляется из сферы реакции в виде газа. Сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов. Сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

Для закрепления этих положений рассмотрим два примера.

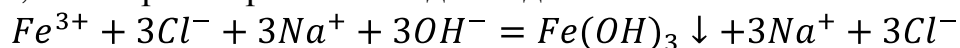
Пример 1. *Напишите уравнения реакций между растворами хлорида железа (III) и гидроксида натрия в молекулярной и ионной формах.*

Разобьем решение задачи на четыре этапа.

1. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:

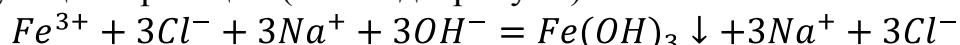


2. Перепишем это уравнение, изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов, а малорастворимых в виде осадка.

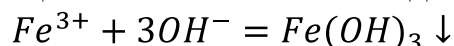


Это ионное уравнение реакции.

3. Исключим из обеих частей ионного уравнения одинаковые ионы, т. е. ионы, не участвующие в реакции (они подчеркнуты):



4. Запишем уравнение реакции в окончательном виде:

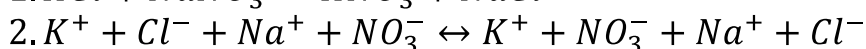
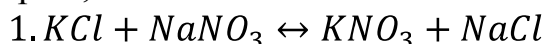


Это сокращенное ионное уравнение реакции. Как видно из этого уравнения, сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и OH^- , в результате чего образуется осадок $Fe(OH)_3$. При этом вовсе не имеет значения, в состав каких электролитов входили эти ионы до их взаимодействия.

Пример 2. *Напишите уравнения реакций между растворами хлорида калия и нитрата натрия.*

Так как продукты взаимодействия хорошо растворимы в воде и не уходят из сферы реакции, то данная реакция обратима.

Как и в примере 1, записываем по этапам:



Уравнения для следующих этапов написать нельзя, так как с точки зрения теории электролитической диссоциации реакция не происходит. Однако если

выпаривать этот раствор, то будут возникать новые химические связи между ионами и получится смесь четырех солей: $KCl, NaNO_3, NaCl, KNO_3$

Ионными уравнениями могут быть изображены любые реакции, протекающие в растворах между электролитами. Если при таких реакциях не происходит изменения зарядов ионов (не изменяется степень окисления), то они называются *ионообменными*.

§ 5.12. Диссоциация воды. рН

Вода как слабый электролит в незначительной степени диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами: .



Концентрацию ионов обычно выражают в молях ионов в 1 л. Как видно из уравнения диссоциации воды, в ней величины $[H^+]$ и $[OH^-]$ одинаковы. Опытным путем установлено, что в одном литре воды при комнатной температуре ($25^\circ C$) диссоциации подвергается лишь 1(Н моль воды и при этом образуется 10^{-7} моль/л ионов H^+ и 10^{-7} моль/л ионов OH^- .

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называется *ионным произведением воды* (обозначается K_B). При определенной температуре K_B — величина постоянная, численно равная при $22^\circ C$ 10^{-14} :

$$K_B = [H^+][OH^-] = 10^{-7} * 10^{-7} = 10^{-14}$$

Постоянство произведения $[H^+][OH^-]$ означает, что в любом водном растворе ни концентрация ионов водорода, ни концентрация гидроксид-ионов не может быть равна нулю. Иными словами, любой водный раствор кислоты, основания или соли содержит как H^+ , так и OH^- -ионы. Действительно, для чистой воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Если в нее добавить кислоту, то $[H^+]$ станет больше 10^{-7} , а $[OH^-]$ меньше 10^{-7} моль/л, И наоборот, если к воде добавить щелочи, то $[H^+]$ становится меньше 10^{-7} , а $[OH^-]$ — больше 10^{-7} моль/л.

Из постоянства произведения $[H^+][OH^-]$ следует, что при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислить концентрацию H^+ -ионов, если известна концентрация OH^- -ионов, и наоборот. Например, если в водном растворе $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л, то $[OH^-]$ определится так:
 $[OH^-] = K_B/[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$ моль/л.

Таким образом, кислотность и щелочность раствора можно выразить через концентрацию либо ионов H^+ , либо ионов OH^- . На практике пользуются первым способом. Тогда для нейтрального раствора $[H^+] = 10^{-7}$, для кислого $[H^+] > 10^{-7}$ и для щелочного $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель, обозначаемый символом рН (читается «пэ-аш»).

Водородным показателем рН называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+]$$
$$[H^+] = 10^{-pH}$$

где $[H^+]$ — концентрация ионов водорода, моль/л.

Понятие «водородный показатель» было введено датским биохимиком Сёренсеном в 1909 г.: латинская буква р — начальная буква датского слова *potenz* — математическая степень, буква Н символ водорода.

С помощью рН реакция растворов характеризуется так: нейтральная — рН=7, кислая — рН < 7, щелочная — рН > 7.

Приведем значения рН некоторых наиболее известных растворов и укажем соответствующую им реакцию среды: желудочный сок — рН 1,7 (сильнокислая реакция), торфяная вода — рН 4 (слабокислая), дождевая вода — рН 6 (слабокислая), водопроводная вода рН 7,5 (слабощелочная), кровь — рН 7,4 (слабощелочная), слюна — рН 6,9 (слабокислая), слезы — рН 7 (нейтральная).

Исключительно велика роль рН в самых различных явлениях и процессах — и в природе, и в технике. Многие производственные процессы в химической, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности протекают лишь при определенной реакции среды. Столь же необходима для нормального развития сельскохозяйственных культур и получения высоких урожаев и определенная реакция почвенного раствора. В зависимости от значения рН почвенного раствора *почвы* подразделяются на сильнокислые (рН 3—4), кислые (рН 4—5), слабокислые (рН 5—6), нейтральные (рН 6—7), слабощелочные (рН 7—8), щелочные (рН 8—9) и, наконец, сильнощелочные (рН 9—11).

Чаще всего растения страдают от повышенной кислотности, для устранения которой применяется известкование почв — внесение в них известняков — карбонатов кальция или магния. Если же почвы отличаются повышенной щелочностью (солонцеватые и солончаковые почвы), то для ее устранения производят гипсование — внесение размолотого гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Необходимость в известковании или гипсовании почв устанавливается с учетом водородного показателя раствора (солевой вытяжки) ; в зависимости от величины рН устанавливается по таблицам и доза вносимых веществ.

Глава 6. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 6.1. Оксиды

Классификация веществ облегчает *их* изучение. Зная особенности классов соединений, можно охарактеризовать свойства отдельных их представителей. Важнейшими классами неорганических соединений являются оксиды, кислоты, основания, соли.

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород.

Почти все химические элементы образуют оксиды. До настоящего времени еще не получены оксиды трех элементов — благородных газов гелия, неона и аргона.

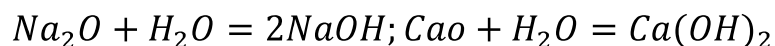
Названия оксидов. Согласно международной номенклатуре названия оксидов образуют из латинского корня названия элемента с большей относительной электроотрицательностью с окончанием *-ид* и русского названия элемента с меньшей относительной электроотрицательностью в родительном падеже. Если же элемент образует несколько оксидов, то в их названиях указывается степень окисления элемента римской цифрой в скобках сразу после названия. Например, H_2O — оксид водорода (вода), FeO — оксид железа (II), Fe_2O_3 — оксид железа (III), P_2O_3 — оксид фосфора (III), P_2O_5 — оксид фосфора (V), P_4O_6 — гексаоксид тетрафосфора, P_4O_{10} — декаоксид тетрафосфора, Cu_2O — оксид меди (I) или оксид димеди.

Особую группу кислородных соединений элементов составляют *пероксиды*. Обычно их рассматривают как соли пероксида водорода H_2O_2 , проявляющего слабые кислотные свойства. У пероксидов атомы кислорода химически связаны не только с атомами других элементов, но и между собой (образуют *пероксидную группу*—O—O—). Например, пероксид *натрия* Na_2O_2 (пероксо-название группы —O—O—). Надо уметь правильно определять степень окисления элементов в пероксидах. Так, в пероксиде бария BaO_2 степень окисления бария равна +2, а кислорода -1.

Номенклатура неорганических соединений, т. е. система их наименований, в последние годы подверглась сильным изменениям. Ныне за основу ее принята номенклатура, разработанная Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) и адаптированная к традициям русского языка.

По химическим свойствам оксиды делятся на три группы: основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды. Основными называются такие оксиды, которым соответствуют основания. Например, N_2O , CaO , SrO являются основными оксидами, так как им соответствуют основания $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Mg(OH)_2$. Некоторые основные оксиды при взаимодействии с водой образуют основания. Например:



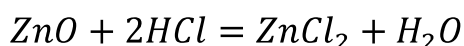
Основные оксиды образуются только металлами.

Кислотные оксиды. Кислотными оксидами называются такие оксиды, которым соответствуют кислоты. Например, CO_2 , P_2O_5 , SO_2 , SO_3 — кислотные оксиды, так как им соответствуют кислоты H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Большинство кислотных оксидов образуют кислоты при взаимодействии с водой, например: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$; $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$

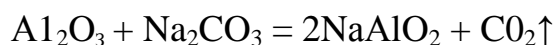
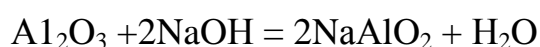
Некоторые же кислотные оксиды с водой не взаимодействуют. Однако сами они могут быть получены из соответствующей кислоты. Например: $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Кислотные оксиды образуются неметаллами и некоторыми металлами, проявляющими высокие степени окисления (например, оксиду Mn_2O_7 отвечает марганцовая кислота HMnO_4).

Амфотерные оксиды. Амфотерными называются такие оксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства, т. е. обладают двойственными свойствами. К ним относятся некоторые оксиды металлов: ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др. Амфотерные оксиды с водой непосредственно не соединяются, но они реагируют и с кислотами, и с основаниями. Например:



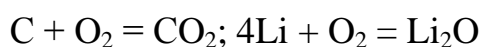
При сплавлении Al_2O_3 со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются метаалюминаты (безводные алюминаты):



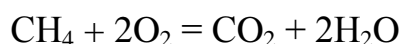
Удобно рассматривать свойства оксидов, пользуясь периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Так, свойства оксидов элементов третьего периода Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 закономерно изменяются в соответствии со строением их атомов от основных (Na_2O , MgO) через амфотерные (Al_2O_3) к кислотным (SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7). Такой переход справедлив для оксидов элементов всех периодов, кроме первого и седьмого. Основные, кислотные и амфотерные оксиды являются *солеобразующими*, т. е. обладают способностью образовывать соли (при взаимодействии с кислотами или основаниями). Имеется небольшая группа оксидов, которые не проявляют ни основных, ни кислотных свойств и не образуют солей. Такие оксиды называются *безразличными* или *индифферентными*.

Получение оксидов. Способы получения оксидов различны. Основными являются три способа.

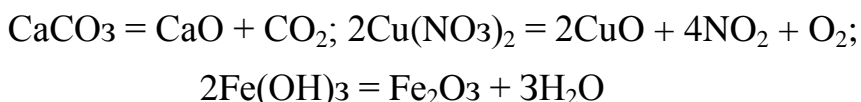
1. Непосредственное соединение простого вещества с кислородом (при различных условиях). Например:



2. Горение сложных веществ. Например:



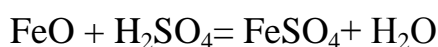
3. Разложение при нагревании кислородных соединений: карбонатов, нитратов, гидроксидов. Например:



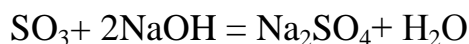
Разнообразны физические свойства оксидов. Одни из них являются газообразными веществами (CO_2 , SO_2 , NO и др.), другие — жидкостями (N_2O_3 , N_2O_4 , Cl_2O_7 и др.), третьи — твердыми (все основные и амфотерные оксиды, некоторые кислотные оксиды — P_2O_5 , SiO_2 и др.).

Химические свойства. Важнейшие химические свойства оксидов обуславливаются их отношением к кислотам и основаниям.

1. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, образуя соль и воду. Например:



2. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, образуя также соль и воду. Например:

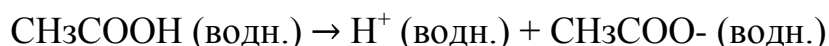


3. Взаимодействие основных и кислотных оксидов приводит к образованию солей. Например:



§ 6.2. Кислоты

Определение класса кислот с точки зрения теории электролитической диссоциации см. § 5.8. Приведенные там примеры уравнений их диссоциации можно записать более точно, с учетом гидратации ионов:

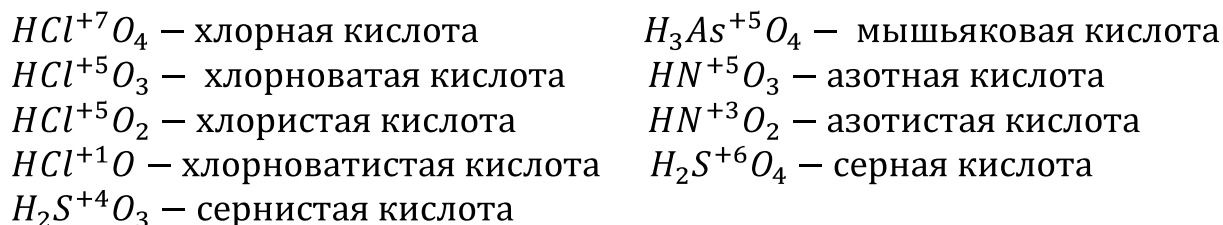


Как видно, кислоты в воде диссоциируют на ионы водорода и кислотные остатки — анионы. Никаких других катионов, кроме ионов водорода, кислоты не образуют. Механизм диссоциации кислот был представлен на рис. 5.6: вокруг полярных молекул ориентируются диполи воды и в результате взаимодействия полярные молекулы превращаются в ионные, а последние — в гидратированные ионы.

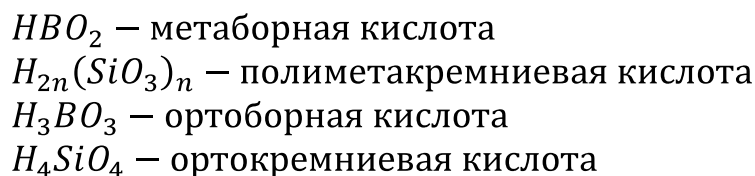
Числом ионов водорода, образуемых каждой молекулой кислоты при диссоциации, определяется заряд кислотного остатка (аниона). Соляная и азотная кислоты образуют только однозарядные кислотные остатки (Cl^- , NO_3^-); молекула серной кислоты (H_2SO_4) может образовать два кислотных остатка: однозарядный (HSO_4^-) и двухзарядный; молекула фосфорной кислоты может дать три кислотных остатка: однозарядный, двухзарядный и трехзарядный.

Различают *кислородные* и *бескислородные* кислоты. Как показывает само название, первые содержат кислород (например, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4), вторые его не содержат (например, HCl , HBr , HI , H_2S).

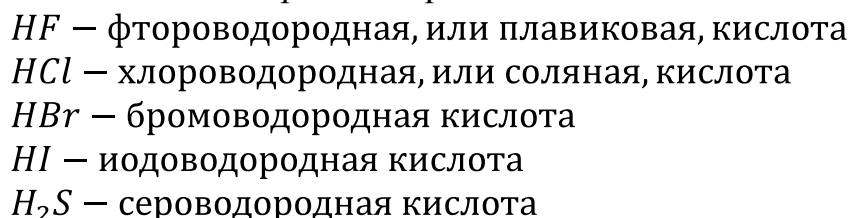
Названия кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная*, *-вая*, если степень окисления его соответствует номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: *-оватая*, *-истая*, *-оватистая*:



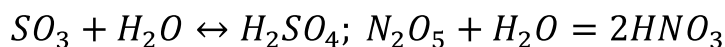
Если элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с меньшим содержанием кислородных атомов добавляется префикс *мета-*, а с большим — *орто-*:



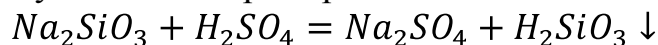
Названия бескислородных кислот образуются путем прибавления к названию неметалла слова *водородная* при помощи соединительной гласной *о*:



Получение. Большинство кислородных кислот получают при взаимодействии оксидов неметаллов (в высокой степени окисления) с водой. Например:



Если такие оксиды нерастворимы в воде, то соответствующие им кислоты получают косвенным путем, а именно действием другой кислоты (чаще всего серной) на соответствующую соль. Например:

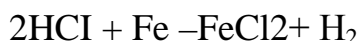


Бескислородные кислоты получают путем соединения водорода с неметаллом с последующим растворением водородного соединения в воде. Таковы HF , HCl , HBr , HI , H_2S .

Свойства. Кислоты представляют собой жидкости (H_2SO_4 , HNO_3 и др.). Многие кислоты хорошо растворимы в воде. Растворы их имеют кислый вкус, разъедают растительные и животные ткани, изменяют синий цвет лакмуса на красный.

Важнейшими химическими свойствами кислот являются:

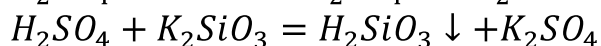
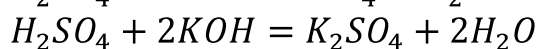
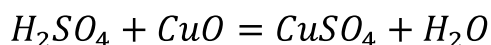
1. Взаимодействие с металлами (с образованием соли и выделением водорода). Например:



При этом атомы металлов окисляются, а ионы водорода восстанавливаются. Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов (см. §12.5) правее водорода, из кислот его не вытесняют. Не выделяется водород и при взаимодействии металлов с концентрированными азотной и серной кислотами. В этом случае восстанавливаются (понижают степень окисления)

+5 +6
азот N и сера S.

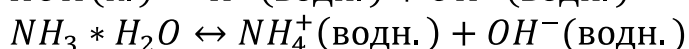
2. Взаимодействие с основными оксидами, основаниями и солями:



С точки зрения теории электролитической диссоциации, все общие характерные свойства кислот (кислый вкус, изменение цвета индикатора, взаимодействие с основаниями, основными оксидами, солями) обусловлены ионами водорода H^+ , точнее, ионами гидроксония H_3O^+ .

§ 6.3. Основания

Определение класса оснований см. § 5.8. Приведенные там примеры диссоциации оснований более точно, с учетом гидратации ионов, следует писать так:



*Это соединение часто записывают как NH_4OH и называют гидроксидом аммония.

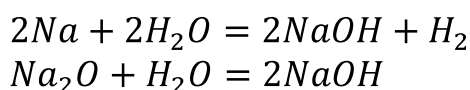
Основания в воде диссоциируют на ионы металла (аммония в случае гидрата аммиака) и гидроксид-ионы. Никаких других анионов, кроме гидроксид-ионов, основания не образуют.

Названия оснований. Согласно международной номенклатуре названия оснований состоят из слова *гидроксид* названия металла. Например, NaOH — гидроксид натрия, KOH — гидроксид калия, Ca(OH)_2 — гидроксид кальция. Если элемент образует несколько оснований, то в названиях указывается степень его окисления римской цифрой в скобках: Fe(OH)_2 — гидроксид железа (II), Fe(OH)_3 — гидроксид железа (III).

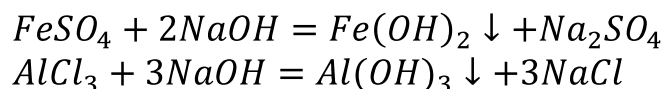
Помимо этих названий, для некоторых наиболее важных оснований применяются и другие, в основном традиционные русские названия. Например, гидроксид натрия NaOH называют едкий натр; гидроксид калия KOH

— едкое кали; гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гашеная известь; гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — едкий барит.

Получение. Растворимые в воде основания, т. е. щелочи, получают при взаимодействии металлов или их оксидов с водой:



Промышленный способ получения NaOH и KOH . Мало- и нерастворимые в воде основания получают косвенным путем, а именно действием щелочей на водные растворы соответствующих солей:



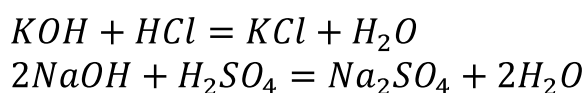
Свойства. Растворы щелочей мыльные на ощупь. Изменяют окраску индикаторов: красного лакмус — в синий цвет, бесцветного фенолфталеина — в малиновый цвет.

Щелочи NaOH и KOH очень устойчивы к нагреванию. Например, NaOH кипит при температуре 1400°C без разложения. Однако большинство оснований при нагревании разлагается. Например:



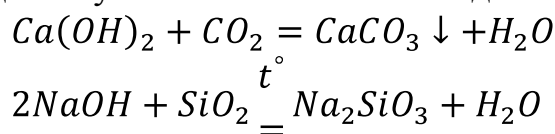
Важнейшие химические свойства оснований обуславливаются их отношением к кислотам, кислотным оксидам и солям.

I. При взаимодействии оснований с кислотами в эквивалентных количествах образуются соль и вода:



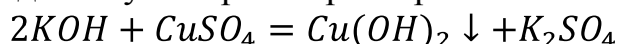
Взаимодействие оснований с кислотами называется *реакцией нейтрализации*. Любая реакция нейтрализации сводится к взаимодействию ионов OH^- и H^+ с образованием малодиссоциированного электролита — воды.

2. Щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами:



Последняя реакция протекает лишь при нагревании.

3. Щелочи взаимодействуют с растворами различных солей. Например:

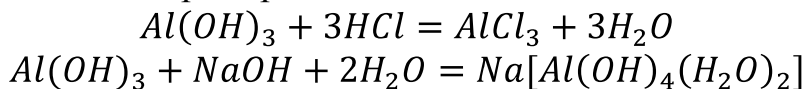


С точки зрения теории электролитической диссоциации все общие щелочные свойства растворов (мыльность на ощупь, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с кислотами, кислотными оксидами, солями) обусловлены гидроксид-ионами OH^- .

Амфотерные гидроксиды. Амфотерными называются такие гидроксиды, которые при диссоциации образуют одновременно и катионы водорода H^+ , и

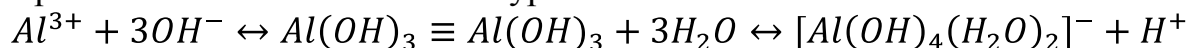
гидроксидионы OH⁻. Такими являются Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Cr(OH)₃, Be(OH)₂, Ge(OH)₂, Pb(OH)₂ и др.

Амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с растворами кислот, так и с растворами щелочей. Например:



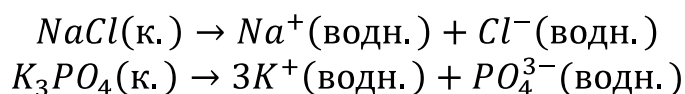
В настоящее время растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах обычно рассматривается как процесс образования гидроксо солей (гидроксокомплексов). Экспериментально доказано существование гидроксокомплексов многих металлов.

Такой подход не меняет сделанных выводов: у амфотерного гидроксида, например у Al(OH)₃ и ему подобных, в кислой среде равновесие смещается в сторону образования солей алюминия, в щелочной — в сторону образования гидроксокомплексов. Очевидно, в водном растворе существует равновесие, которое более точно описывается уравнением:



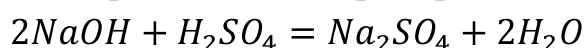
§ 6.4. Соли

Определение класса солей см. § 5.8. Уравнения диссоциации их, с учетом гидратации ионов, следует записывать так:

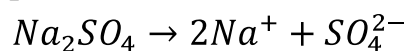


В зависимости от состава различают следующие типы солей: средние, кислые, основные, двойные и комплексные.

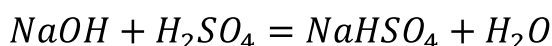
Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания и кислоты, т. е. реакции нейтрализации. Например:



Уравнение диссоциации средней соли Na₂SO₄ можно записать так:



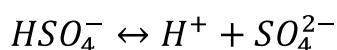
Если основания взято меньше, чем требуется для полной нейтрализации серной кислоты, то при упаривании будут выпадать кристаллы кислой соли:



Диссоциацию кислой соли можно выразить уравнением:

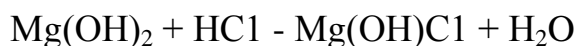


Анион кислой соли подвергается вторичной диссоциации как слабый электролит:

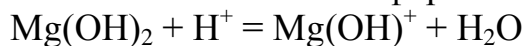


Кислые соли образуются многоосновными кислотами. Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

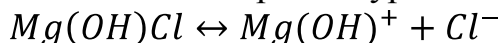
Основные соли можно представить как продукт неполного замещения гидроксогрупп основания на кислотные остатки. Например:



или в ионной форме:



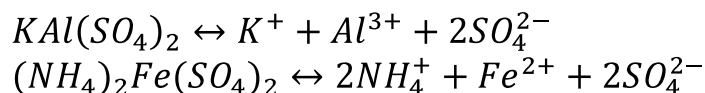
Диссоциацию основной соли можно выразить уравнением



Катион основной соли в незначительной степени подвергается дальнейшей диссоциации: $\text{Mg}(\text{OH})^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$

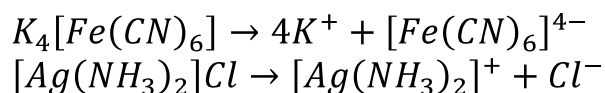
Итак, основные соли образуются многокислотными (двух и более) основаниями. Однокислотные основания основных солей не образуют.

Двойные соли состоят из ионов двух разных металлов и кислотного остатка. Например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Диссоциацию таких солей можно выразить уравнениями:

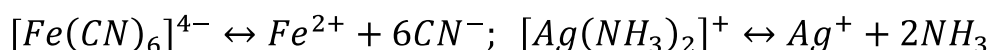


Двойные соли диссоциируют на ионы металлов и кислотного остатка.

В состав комплексных солей входят сложные (комплексные) ионы (в формулах они заключаются в квадратные скобки), которые и диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы. Например:



В свою очередь, сложные (комплексные) ионы в очень малой степени подвергаются дальнейшей диссоциации:



Таким образом, комплексные соли при диссоциации сначала отщепляют комплексные ионы, которые затем подвергаются вторичной диссоциации как слабые электролиты.

Названия солей. Наиболее распространены международные названия солей. Они состоят из двух слов — названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном. Число анионов и катионов, как правило, не указывается. Но если один и тот же металл проявляет различную степень окисления, то ее указывают в скобках римской цифрой. Например, KNO_3 — нитрат калия, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа (III), NaCl — хлорид натрия.

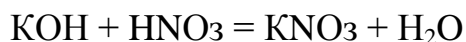
Названия кислых солей образуют добавлением к названию аниона приставки *гидро-*, а если необходимо, то с соответствующими числительными: NaHSO_4 — гидросульфат натрия, K_2HPO_4 — дигидрофосфат калия.

Названия основных солей образуют, добавляя к наименованию аниона соответствующей средней соли приставки *гидроксо-*:

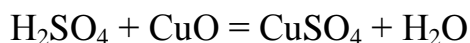
$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ — гидроксосульфат алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксохлорид алюминия.

Получение. Соли получают при химическом взаимодействии соединений различных классов и простых веществ. Отметим важнейшие способы получения солей.

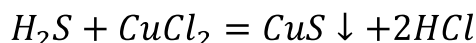
Реакция нейтрализации:



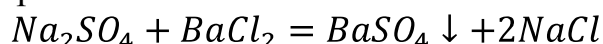
Взаимодействие кислот с основными оксидами:



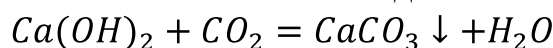
Взаимодействие кислот с солями:



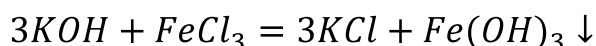
Взаимодействие двух различных солей:



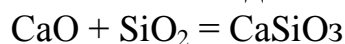
Взаимодействие оснований с кислотными оксидами:



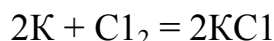
Взаимодействие щелочей с солями:



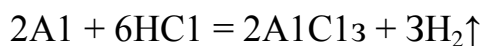
Взаимодействие основных оксидов с кислотными:



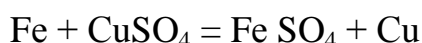
Взаимодействие металлов с неметаллами:



Взаимодействие металлов с кислотами:



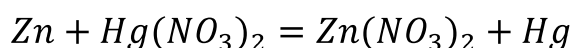
Взаимодействие металлов с солями:



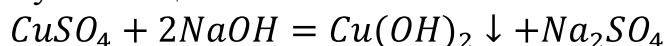
Существуют и другие способы получения солей.

Свойства. Соли, за небольшим исключением, являются твердыми кристаллическими веществами. По растворимости в воде их можно разделить на растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые. Все соли азотной и уксусной кислот растворимы в воде. Растворимы в воде соли хлоридной(соляной) кислоты, кроме AgCl , Hg_2Cl_2 . Химические свойства солей обуславливаются их отношением к металлам, кислотам и солям.

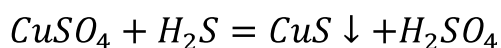
1. В ряду стандартных электродных потенциалов каждый предыдущий металл вытесняет последующие из растворов их солей. Например:



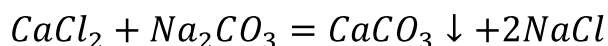
2. Соли взаимодействуют со щелочами:



3. Соли взаимодействуют с кислотами:



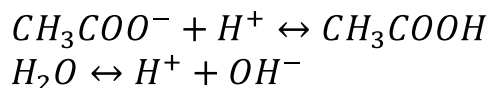
4. Многие соли взаимодействуют между собой:



При проведении реакций 1-4 обычно берутся растворы солей. Реакции протекают до конца лишь в том случае, если один из образующихся продуктов уходит из сферы реакции, т. е. выпадает в виде осадка, уходит в виде газа или представляет собой малодиссоциированное соединение.

§ 6.5. Гидролиз солей

Определение. Опыт показывает, что растворы средних солей имеют щелочную, кислую или нейтральную реакции, хотя они и не содержат ни водородных, ни гидроксильных ионов. Объяснение этому факту следует искать во взаимодействии солей с водой. Рассмотрим, например, раствор ацетата натрия CH_3COONa имеющий щелочную реакцию. Ацетат натрия как сильный электролит при растворении в воде полностью диссоциирует на ионы и CH_3COO^- . Последние взаимодействуют с H^+ и OH^- ионами воды. При этом ионы не могут связать ионы OH^- в молекулы, так как $NaOH$ является сильным электролитом и существует в растворе только в виде ионов. В то же время ацетат-ионы связывают ионы H^+ с образованием молекул слабого электролита — уксусной кислоты, в результате чего новые молекулы H_2O диссоциируют на H^+ - и OH^- ионы. Эти процессы протекают до тех пор, пока не установится равновесие:



Суммарное уравнение одновременно протекающих процессов имеет вид



Это уравнение показывает, что в результате образования слабого электролита (уксусной кислоты) смещается ионное равновесие диссоциации воды и создается избыток OH^- -ионов, а потому раствор приобретает щелочную реакцию.

Взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называется гидролизом соли.

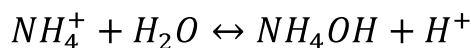
Как показано в примере, раствор стал щелочным в результате гидролиза соли CH_3COONa .

Случаи гидролиза солей. Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания. Так, ацетат натрия CH_3COONa образован слабой кислотой CH_3COOH и сильным основанием $NaOH$, хлорид аммония NH_4Cl — слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl , CH_3COONH_4 — слабой кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH , а $NaCl$ — сильным основанием $NaOH$ и сильной кислотой HCl .

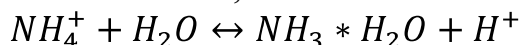
1. Все соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаются гидролизу. Они сообщают раствору щелочную реакцию ($pH > 7$)

2. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, также подвергаются гидролизу. Они сообщают раствору кислую реакцию, как это имеет место в растворе хлорида аммония NH_4Cl . В этом случае образуется слабый электролит NH_4OH . В результате часть ионов OH^- связывается ионами NH_4^+ , а ионы H^+ остаются в избытке.

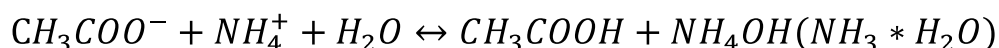
Следовательно, в результате гидролиза NH_4Cl раствор этой соли приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$). Уравнение гидролиза* можно записать так:



или, точнее

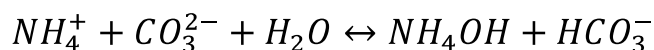


3. Еще легче подвергаются гидролизу соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Например: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Ионы этой соли одновременно связывают ионы H^+ и OH^- , смещая равновесие диссоциации воды:



В этом случае реакция раствора зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза — кислоты и основания; если преобладают ионы OH^- , она щелочная, а если ионы H^+ — кислая, если же их число одинаково — нейтральная. Поскольку в рассматриваемом примере степени диссоциации CH_3COOH и NH_4OH , образующихся в результате гидролиза, примерно равны, то раствор соли будет нейтральным.

Однако реакция водного раствора карбоната аммония — тоже соли слабой кислоты и слабого основания — слабощелочная:

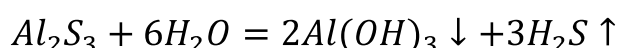


так как степень диссоциации NH_4OH больше степени диссоциации иона HCO_3^- .

4. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Ионы таких солей не могут образовывать с водой слабых электролитов. В этом случае ионы соли практически в реакции не участвуют и равновесие диссоциации воды не нарушается, концентрация H^+ - и OH^- -ионов остается такой же, как у чистой воды, а значит, раствор будет иметь нейтральную реакцию ($\text{pH} = 7$).

Гидролиз солей всегда происходит в тех случаях, когда их ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации, способны образовывать с водой слабые (малодиссоциированные) электролиты.

Для большинства солей гидролиз — процесс обратимый. Когда продукты гидролиза уходят из сферы реакции, гидролиз протекает необратимо, например:

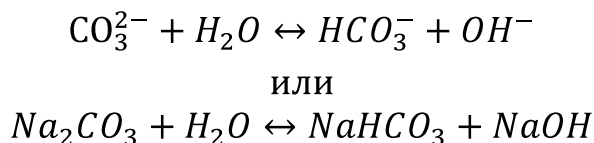


(в уравнениях необратимого гидролиза ставится знак равенства).

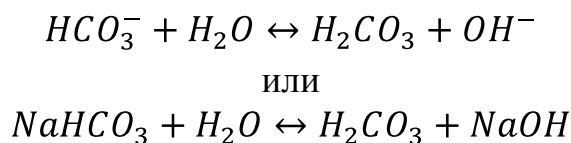
Гидролиз рассматривается протолитической теорией как реакция перехода протона от кислоты к основанию, поскольку вода может играть роль и кислоты и основания.

Составление уравнений гидролиза солей. Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, протекает ступенчато (соответственно обратному процессу — ступенчатой диссоциации), и при этом получаются кислые соли (точнее, анионы кислых солей). Так, гидролиз карбоната натрия может быть выражен уравнениями:

1) Первая ступень:



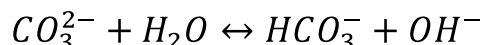
2) Вторая ступень



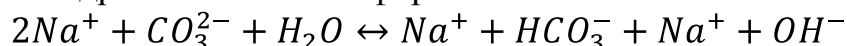
Однако в обычных условиях гидролиз практически ограничивается первой ступенью: ионы CO_3^{2-} связывают ионы H^+ воды, образуя сначала ионы HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 . Это объясняется тем, что ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . И лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образовавшейся кислой соли.

Для составления уравнений гидролиза Na_2CO_3 исходим из следующего положения. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому ион CO_3^{2-} (анион слабой кислоты) будет связывать ионы водорода воды. Так как ионы CO_3^{2-} содержат два заряда, то следует рассматривать две ступени гидролиза и для каждой ступени записывать три уравнения: а) в сокращенной ионной форме, б) в ионной форме и в) в молекулярной форме. При этом должны быть учтены правила написания ионных уравнений реакций обмена.

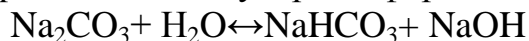
Первая ступень: а) уравнение гидролиза в сокращенной ионной форме:



б) уравнение гидролиза в ионной форме:

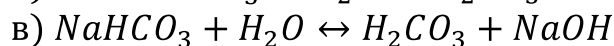
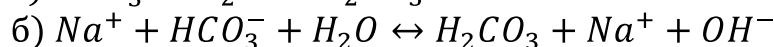
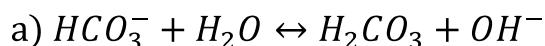


в) уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Таким образом, чтобы перейти от уравнения в сокращенной ионной форме к уравнению в ионной форме, надо к ионам первого уравнения (а) приписать ионы противоположного знака (б). Объединяя ионы уравнения (б) в молекулы, получим уравнение гидролиза в молекулярной форме (в).

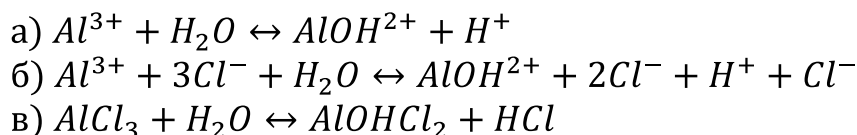
Вторая ступень:



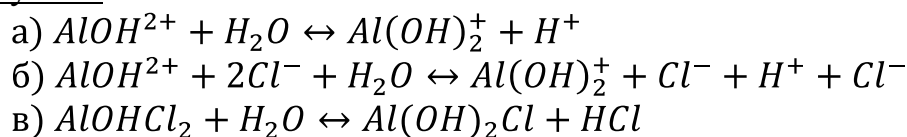
Аналогично при гидролизе солей, образованных многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами, получают основные соли (точнее,

катионы основных солей). Гидролиз протекает главным образом по первой ступени. Рассмотрим в качестве примера соль $AlCl_3$. При составлении уравнений ее гидролиза исходим из того, что эта соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Ион Al^{3+} (катион слабого основания) будет связывать гидроксид-ионы воды. Но поскольку Al^{3+} имеет три заряда, гидролиз будет протекать по трем ступеням. Уравнения составляем так же, как и в предыдущем примере.

Первая ступень:



Вторая ступень:

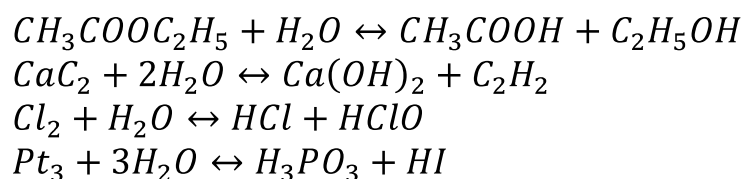


Третья ступень — реакция практически не протекает, ввиду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ. Однако разбавление раствора и повышение температуры усиливают гидролиз. В этом случае можно записать уравнения гидролиза и по третьей степени.

Гидролиз. Гидролиз солей — один из важных примеров гидролиза веществ, который хорошо изучен.

Гидролиз, в отроком смысле, — это реакция обменного разложения между различными веществами и водой.

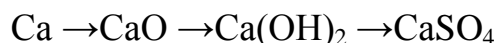
Такое определение охватывает и гидролиз органических соединений — сложных эфиров, жиров, углеводов, белков — и гидролиз неорганических веществ — солей, галогенов, галогенидов, неметаллов и т. д. Например:



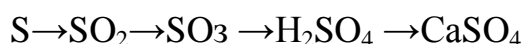
В результате гидролиза минералов — алюмосиликатов — происходит разрушение горных пород. Гидролиз солей применяется для очистки воды и уменьшения ее жесткости. В больших масштабах осуществляется гидролиз древесины. Растущая быстрыми темпами гидролизная промышленность вырабатывает из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, соломы, кукурузной кочерыжки) ряд ценных продуктов: этиловый спирт, белковые дрожжи, глюкозу, твердый оксид углерода (IV), фурфурол, метиловый спирт, лигнин и многие другие. В живых организмах протекает гидролиз полисахаридов, белков и других органических соединений.

§ 6.6. Связь между классами неорганических соединений

Между простыми веществами, оксидами, кислотами, основаниями и солями существует генетическая *связь*, а именно — возможность их взаимного перехода. Так, например, простое вещество — металл кальций — в результате соединения его с кислородом превращается в оксид кальция. Оксид кальция при взаимодействии с водой образует гидроксид кальция, а последний при взаимодействии с кислотой превращается в соль. Эти превращения можно представить схемой

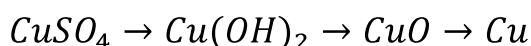


К тому же продукту можно прийти исходя из неметалла, например серы:



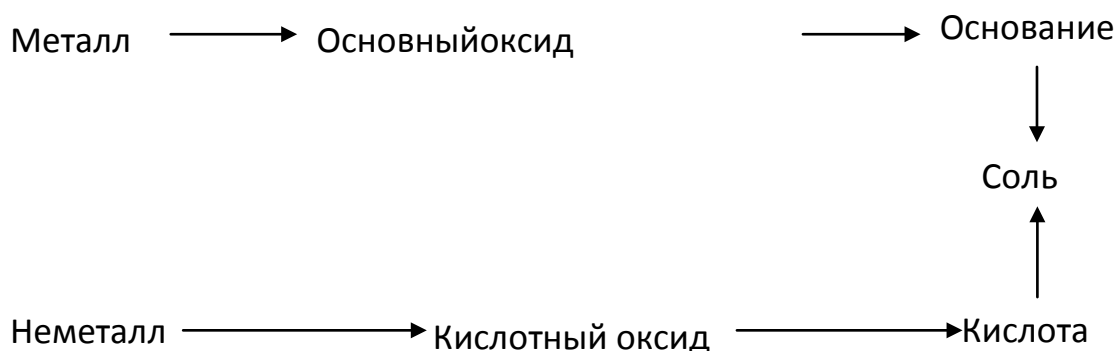
Итак, различными путями получена одна и та же соль.

Возможен и обратный переход — от соли к другим классам неорганических соединений и простым веществам. Например, от сульфата меди путем его взаимодействия со щелочью можно перейти к гидроксиду меди (II), от него с помощью прокаливания — к оксиду меди (II), а из последнего посредством восстановления водородом при нагревании получить простое вещество — медь:



Подобная связь между классами неорганических соединений, основанная на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется *генетической*. Однако следует иметь в виду, что часто получение веществ осуществляется не прямым, а косвенным путем. Например, гидроксид меди (II) нельзя получить реакцией взаимодействия оксида меди (II) с водой, так как в этом случае взаимодействие отсутствует. Тогда применяют косвенный путь: на оксид меди (II) действуют кислотой, получают соль, а из соли действием раствора щелочи получают гидроксид меди (II).

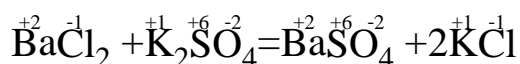
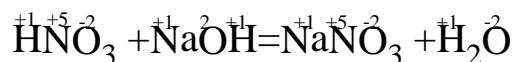
Генетическую связь между классами неорганических соединений можно выразить схемой



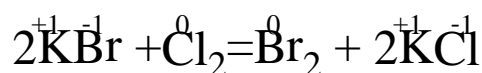
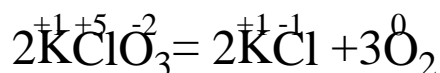
Глава 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

§7.1. Теория окислительно-восстановительных реакций

Все химические реакции можно разделить на два типа. К первому из них относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Например:



Как видно, степень окисления каждого из атомов до и после реакции осталась без изменения. Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ. Например:



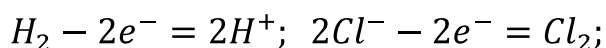
Здесь в первой реакции атомы хлора и кислорода, а во второй — атомы брома и хлора изменяют степень окисления.

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Изменение степени окисления связано с оттягиванием или перемещением электронов. Окислительно-восстановительные реакции — самые распространенные и играют большую роль в природе и технике. Они являются основой жизнедеятельности. С ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниение и брожение, фотосинтез в зеленых частях растений. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и при электролизе. Они лежат в основе металлургических процессов и круговорота элементов в природе, с их помощью получают аммиак, щелочи, азотную, соляную и серную кислоты и многие другие ценные продукты. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую — в гальванических элементах и аккумуляторах. Они же лежат в основе мероприятий по охране природы. Поэтому эти реакции преобладают и в школьном курсе неорганической химии. Рассмотрим основные положения теории окислительно-восстановительных реакций.

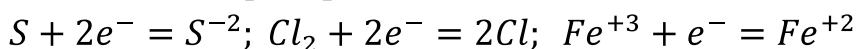
1. Окислением называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Например:





При окислении степень окисления повышается.

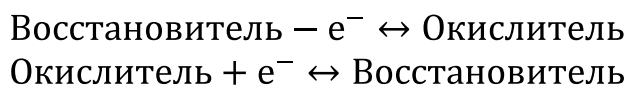
2. Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Например:



При восстановлении степень окисления понижается.

3. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются окислителями. Во время реакции они восстанавливаются. Так как атомы, молекулы и ионы входят в состав определенных веществ, то и эти вещества соответственно называются восстановителями или окислителями.

3. Окисление всегда сопровождается восстановлением, и наоборот, восстановление всегда связано с окислением, что можно выразить уравнениями:



Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов — окисления и восстановления.

Число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

При этом, независимо от того, переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или же лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов. Процессы окисления и восстановления можно физически отделить друг от друга и осуществить перенос электронов по внешней электрической цепи. Пусть в стакан 2 налит раствор иодида калия. (рис. 7.1), а в стакан 4 — раствор хлорида железа (III) FeCl₃. Растворы соединены между собой так называемым «электролитическим ключом» 3, и-образной трубкой, заполненной раствором хлорида калия KCl, обеспечивающим ионную проводимость. В растворы опущены платиновые электроды 1 и 5. Если замкнуть цепь, включив в нее чувствительный амперметр, то по отклонению стрелки можно будет наблюдать прохождение электрического тока и его направление. Электроны перемещаются от электрода с раствором иодида калия к электроду с раствором хлорида железа (III), т. е. от восстановителя — ионов — к окислителю — ионам Fe³⁺. При этом окисляются до молекул иода I₂, а ионы Fe³⁺ восстанавливаются до ионов железа (II) Fe²⁺. Через некоторое время продукты реакций можно обнаружить характерными реакциями: иод — раствором крахмала, а ионы Fe²⁺ — раствором гексациано-(II)феррата калия (красной кровяной соли) K₃[Fe(CN)₆].

§ 7.2. Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители и окислители могут быть как простыми веществами, т. е. состоящими из одного элемента, так и сложными.

В соответствии с их местом в периодической системе элементов, атомы большинства металлов содержат на внешнем энергетическом уровне 1—2 электрона. Поэтому в химических реакциях они отдают валентные электроны, т. е. окисляются. Металлы обладают восстановительными свойствами.

В периодах с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов. Так, например, в восьмом периоде натрий — самый активный восстановитель, а хлор — самый активный окислитель.

У элементов главных подгрупп с повышением порядкового номера усиливаются восстановительные свойства и ослабевают окислительные. Лучшие восстановители — щелочные металлы, а наиболее активные из них Fr и Cs. Лучшие окислители — галогены. Элементы главных подгрупп IV—VII групп (неметаллы) могут, как отдавать, так и принимать электроны и проявлять восстановительные и окислительные свойства. Исключение составляет фтор. Он проявляет только окислительные свойства, так как обладает наибольшей относительной электроотрицательностью (см. табл. 2.2).

Элементы побочных подгрупп (четных рядов больших периодов) имеют металлический характер, так как на внешнем уровне их атомов содержится 1—2 электрона. Поэтому их простые вещества являются восстановителями. Таким образом, в отличие от простых веществ металлов, выступающих в роли восстановителей, простые вещества — неметаллы проявляют себя и как окислители, и как восстановители.

Окислительные или восстановительные свойства сложных веществ зависят от степени окисления атома данного элемент-

+7 +4 +2

та. Например, KMnO_4 , MnO_2 , MnSO_4 . В первом соединении марганец имеет максимальную степень окисления и не может ее больше повышать. Он может только принимать электроны, а значит, KMnO_4 может быть только окислителем. В третьем соединении у марганца низшая степень окисления — оно может быть только восстановителем. Во втором соединении марганец с промежуточной степенью окисления (+4), а потому оно может быть и восстановителем и окислителем; все зависит от условий протекания реакции и веществ, с которыми будет взаимодействовать MnO_2 .

Сложные анионы, содержащие атомы с высокой степенью

+5

окисления, также являются окислителями. Например, NO_3^- ,

+7 +6 +7

MnO_4 , Cr_2O_7 , ClO_4 и др. Окислительные свойства обуславливает не атом с высокой степенью окисления, а весь анион, например, не Mn , а весь анион MnO_4 . Элементарные анионы проявляют только восстановительные свойства. Например, F^- , Cl^- , Br^- и др.

Важнейшие восстановители и окислители.

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, уголь	Галогены
Оксид углерода(II) CO	Перманганат калия $KMnO_4$, манганат калия K_2MnO_4 , оксид марганца(IV) MnO_2
Сероводород H_2S , оксид серы(IV) SO_2 , сернистая кислота H_2SO_3 и ее соли	Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, хромат калия K_2CrO_4 ,
Иодоводородная кислота HI , бромоводородная кислота HBr , соляная кислота HCl	Азотная кислота HNO_3
Хлорид олова(II) $SnCl_2$, сульфат железа(II) $FeSO_4$, сульфат марганца(II) $MnSO_4$, сульфат хрома(II) $Cr_2(SO_4)_3$,	Кислород O_2 , озон O_3 , пероксид водорода H_2O_2
Азотистая кислота HNO_2 , аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 , оксид азота(II) NO	Серная кислота H_2SO_4 (конц.), селеновая кислота H_2SeO_4
Фосфористая кислота H_3PO_3	Оксид меди(II) CuO , оксид серебра(I) Ag_2O , оксид свинца(IV) PbO_2
Альдегиды, спирты, муравьиная щевелевая кислоты, глюкоза	Ионы благородных металлов (Ag^+ , Ag^{3+} и др.)
Катод при электролизе	Хлорид железа(III) $FeCl_3$
	Гипохлораты, хлораты и перхлораты
	Царская водка, смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот
	Анод при электролизе

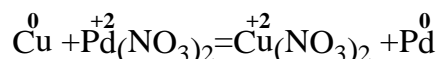
§ 7.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Применяются два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций—метод электронного баланса и метод полуреакций.

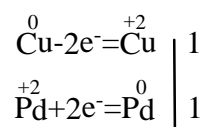
Метод электронного баланса. В этом методе сравнивают степени окисления атомов в исходных и конечных веществах, руководствуясь правилом: число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов,

присоединенных окислителем. Для составления уравнения надо знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции. Последние определяются либо опытным путем, либо на основе известных свойств элементов. Рассмотрим применение этого метода на примерах.

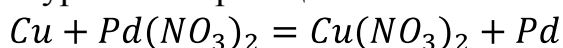
Пример 1. Составление уравнения реакции меди с раствором нитрата палладия(Pa). Запишем формулы исходных и конечных веществ реакции и покажем изменения степеней окисления:



Медь, образуя ион меди, отдает два электрона, ее степень окисления повышается от 0 до +2. Медь — восстановитель. Ион палладия, присоединяя два электрона, изменяет степень окисления от +2 до 0. Нитрат палладия (II) — окислитель. Эти изменения можно выразить электронными уравнениями



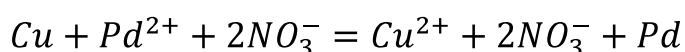
из которых следует, что при восстановителе и окислителе коэффициенты равны 1. Окончательное уравнение реакции:



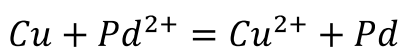
Как видно, в суммарном уравнении реакции электроны не фигурируют.

Чтобы проверить правильность составленного уравнения, подсчитываем число атомов каждого элемента в его правой и левой частях. Например, в правой части 6 атомов кислорода, в левой также 6 атомов; палладия 1 и 1; меди тоже 1 и 1. Значит, уравнение составлено правильно.

Переписываем это уравнение в ионной форме:

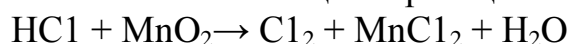


И после сокращения одинаковых ионов получим



Пример 2. Составление уравнения реакции взаимодействия оксида марганца (IV) с концентрированной соляной кислотой (с помощью этой реакции в лабораторных условиях получают хлор).

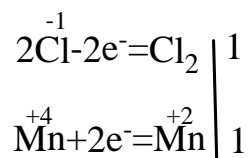
Запишем формулы исходных и конечных веществ реакции:



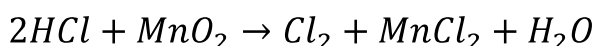
Покажем изменение степеней окисления атомов до и после реакции:



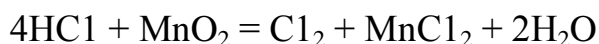
Эта реакция окислительно-восстановительная, так как изменяются степени окисления атомов хлора и марганца. HCl — восстановитель, MnO₂ — окислитель. Составляем электронные уравнения:



и находим коэффициенты при восстановителе и окислителе. Они соответственно равны 2 и 1. Коэффициент 2 (а не 1) ставится потому, что 2 атома хлора со степенью окисления -1 отдают 2 электрона. Этот коэффициент уже стоит в электронном уравнении:

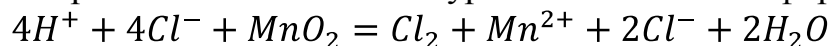


Находим коэффициенты для других реагирующих веществ. Из электронных уравнений видно, что на 2 моль HCl приходится 1 моль MnO₂. Однако, учитывая, что для связывания образующегося двухзарядного иона марганца нужно еще 2 моль кислоты, перед восстановителем следует поставить коэффициент 4. Тогда воды получится 2 моль. Окончательное уравнение имеет вид

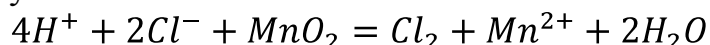


Проверку правильности написания уравнения можно ограничить подсчетом числа атомов одного какого-либо элемента, например хлора: в левой части 4 и в правой 2 + 2 = 4.

Поскольку в методе электронного баланса изображаются уравнения реакций в молекулярной форме, то после составления и проверки их следует написать в ионной форме. Перепишем составленное уравнение в ионной форме:

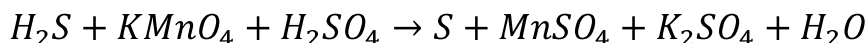


и после сокращения одинаковых ионов в обеих частях уравнения (они подчеркнуты) получим

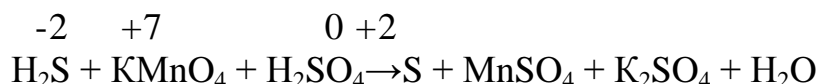


Пример 3. Составление уравнения реакции взаимодействия сероводорода с подкисленным раствором перманганата калия.

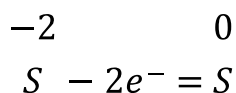
Напишем схему реакции — формулы исходных и полученных веществ:

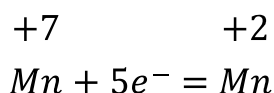


Затем покажем изменение степеней окисления атомов до и после реакции:

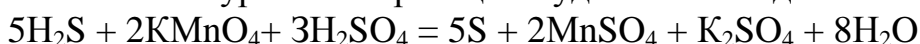


Изменяются степени окисления у атомов серы и марганца (H₂S — восстановитель, KMnO₄ — окислитель). Составляем электронные уравнения, т. е. изображаем процессы отдачи и присоединения электронов:

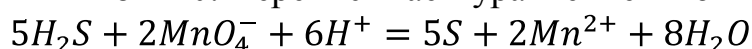




И наконец, находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем при других реагирующих веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 моль H_2S и 2 моль $KMnO_4$, тогда получим 5 моль атомов S и 2 моль $MnSO_4$. Кроме того, из сопоставления атомов в левой и правой частях уравнения, найдем, что образуется также 1 моль K_2SO_4 и 8 моль воды. Окончательное уравнение реакции будет иметь вид



Правильность написания уравнения подтверждается подсчетом атомов одного элемента, например кислорода; в левой части их $2 \cdot 4 + 3 \cdot 4 = 20$ и в правой части $2 \cdot 4 + 4 + 8 = 20$. Переписываем уравнение в ионной форме:

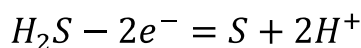


Известно, что правильно написанное уравнение реакции является выражением закона сохранения массы веществ. Поэтому число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Должны сохраняться и заряды. Сумма зарядов исходных веществ всегда должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции.

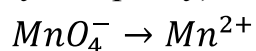
Метод полуреакций, или ионно-электронный метод. Как показывает само название, этот метод основан на составлении ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. В качестве примера составим уравнение той же реакции, которую использовали при объяснении метода электронного баланса (см. пример 3). При пропускании сероводорода H_2S через подкисленный раствор перманганата калия $KMnO_4$ малиновая окраска исчезает и раствор мутнеет. Опыт показывает, что помутнение раствора происходит в результате образования элементарной серы, т. е. протекания процесса



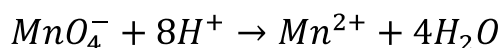
Эта схема уравнена по числу атомов. Для уравнивания по числу зарядов надо от левой части схемы отнять два электрона, после чего можно стрелку заменить на знак равенства:



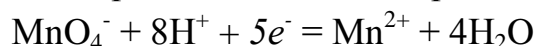
Это первая полуреакция — процесс окисления восстановителя H_2S . Обесцвечивание раствора связано с переходом иона MnO_4^- (он имеет малиновую окраску) в ион Mn^{2+} (практически бесцветный и лишь при большой концентрации имеет слабо-розовую окраску), что можно выразить схемой



В кислом растворе кислород, входящий в состав ионов MnO_4^- , вместе с ионами водорода в конечном итоге образует воду. Поэтому процесс перехода записываем так:

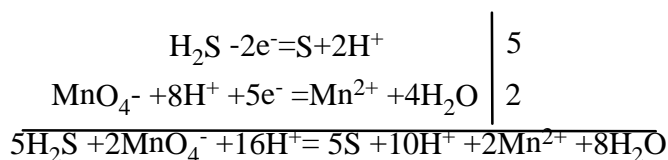


Чтобы стрелку заменить на знак равенства, надо уравнять и заряды. Поскольку исходные вещества имеют семь положительных зарядов (7+), а конечные — два положительных (2+), то для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить пять электронов:

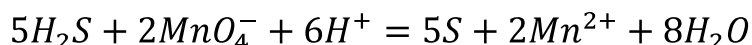


Это вторая полуреакция — процесс восстановления окислителя, т. е. перманганат-иона MnO_4^- .

Для составления общего уравнения реакции надо уравнения полуреакций почленно сложить, предварительно уравнив числа отданных и полученных электронов. В этом случае по правилам нахождения наименьшего кратного определяют соответствующие множители, на которые умножаются уравнения полуреакций. Сокращенно запись проводится так:

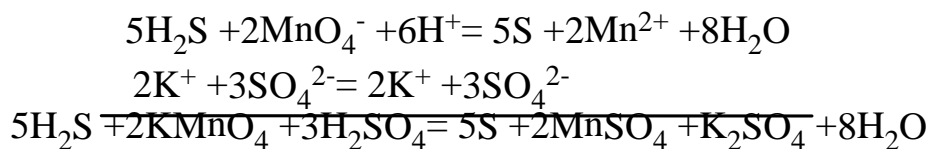


И, сократив на 10H^+ , окончательно получим:



Проверяем правильность составленного в ионной форме уравнения: число атомов кислорода в левой части 8, в правой 8; число зарядов: в левой части (2—) + (6+) = 4+, в правой 2 (2+) = 4+. Уравнение составлено правильно, так как атомы и заряды уравнены.

Методом полуреакций составляется уравнение реакции в ионной форме. Чтобы от него перейти к уравнению в молекулярной форме, поступаем так: в левой части ионного уравнения к каждому аниону подбираем соответствующий катион, а к каждому катиону — анион. Затем те же ионы в таком же числе записываем в правую часть уравнения, после чего ионы объединяем в молекулы:



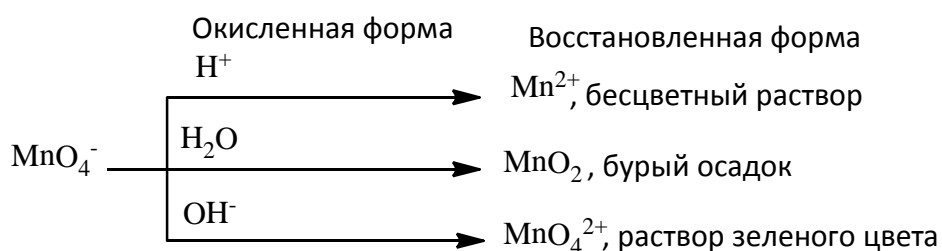
Таким образом, составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода полуреакций приводит к тому же результату, что и метод электронного баланса.

Сопоставим оба метода. Достоинство метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса в том, что в нем применяются не гипотетические ионы, а реально существующие. При методе полуреакций не нужно знать степень окисления атомов. Написание отдельных ионных

уравнений полуреакций необходимо для понимания химических процессов в гальваническом элементе и при электролизе. При этом методе видна роль среды как активного участника всего процесса (см. § 7.4). Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно сжать все получающиеся вещества, они появляются в уравнении реакции при выводе его. Поэтому методу полуреакций следует отдать предпочтение и применять его при составлении уравнений всех окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах.

§ 7.4. Влияние среды на характер протекания реакций

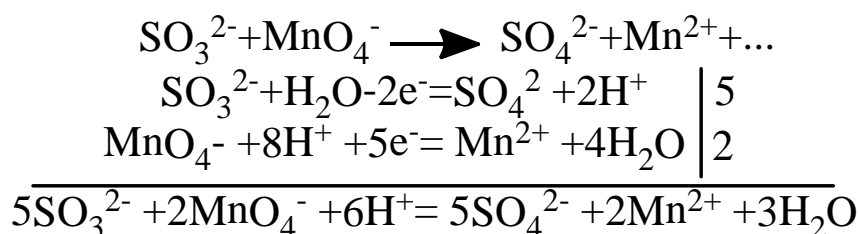
Реакции окисления — восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток H^+ -ионов), нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид-ионов OH^-). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Так, например, ион MnO_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} , в нейтральной — до MnO_2 , а в щелочной — до MnO_4^{2-} . Схематически эти изменения можно представить так:



Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоту применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяются растворы гидроксидов калия или натрия.

Руководствуясь приведенной схемой, составим методом полуреакций уравнения реакции взаимодействия сульфита натрия Na_2SO_3 (восстановитель) с перманганатом калия KMnO_4 (окислитель) в различных средах (примеры 1—3).

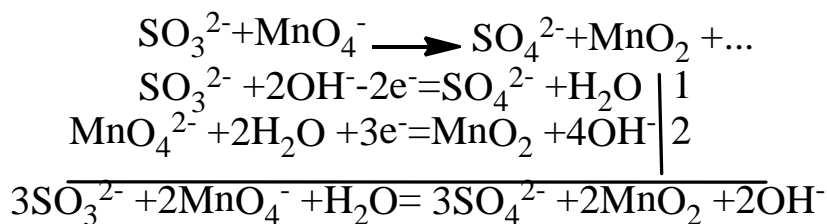
Пример 1. В кислой среде:



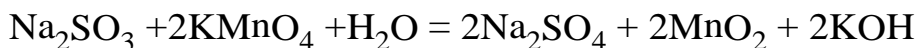
Или



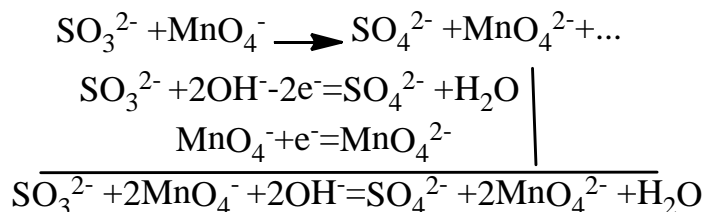
Пример 2. В нейтральной или слабощелочной среде



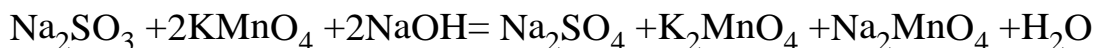
Или



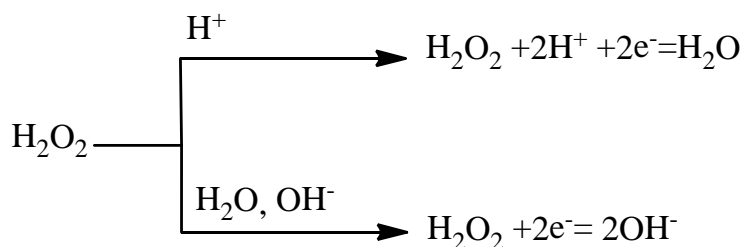
Пример 3. В сильнощелочной среде:



Или

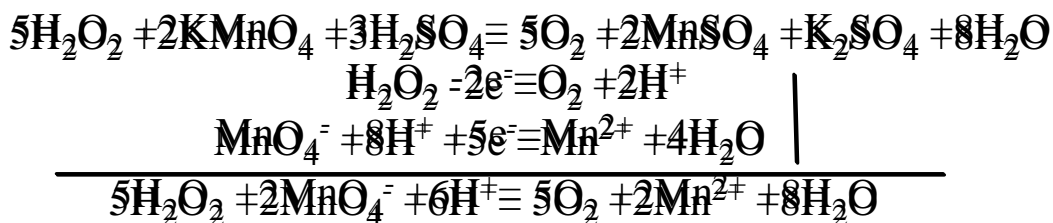


Пероксид водорода в зависимости от среды восстанавливается согласно схеме:



Здесь H_2O_2 выступает как окислитель.

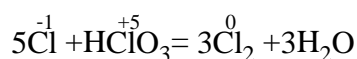
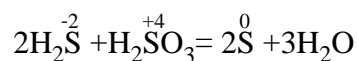
Однако, встречаясь с очень сильным окислителем, таким, как KMnO_4 , пероксид водорода выступает как восстановитель. Например:



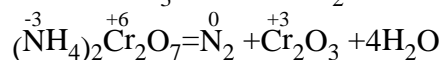
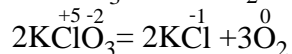
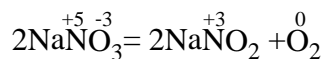
§7.5. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Обычно различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

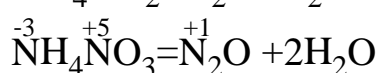
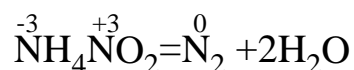
К *межмолекулярным* относятся реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Сюда же следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют различные степени окисления:



К *внутримолекулярным* относятся такие реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одном и том же веществе. В этом случае атом с более положительной степенью окисления окисляет атом с меньшей степенью окисления. Такими реакциями являются реакции термического разложения. Например:



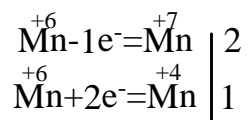
Сюда же следует отнести и разложение веществ, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



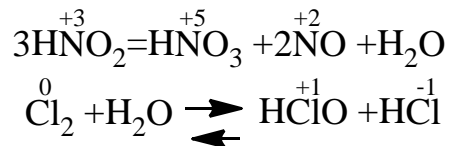
Протекание реакций *диспропорционирования* сопровождается одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. При этом исходное вещество образует соединения, одно из которых содержит атомы с более высокой, а другое с более низкой степенями окисления. Очевидно, эти реакции возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления. Примером может служить превращение манганата калия K_2MnO_4 , в котором марганец имеет промежуточную степень окисления +6 (в примере между +7 и +4).

*Диспропорция — отсутствие пропорциональности, несоразмерность.

Раствор этой соли имеет красивый темно-зеленый цвет (цвет иона MnO_4^{2-}), однако цвет раствора превращается в бурый. Это выпадает осадок MnO_2 и образуется ион MnO_4^- . Протекает реакция: ,



К реакциям диспропорционирования относятся и такие часто встречающиеся реакции, как



Раньше реакции диспропорционирования называли реакциями самоокисления — самовосстановления, сейчас это название почти не употребляется.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Условные обозначения, названия и единицы физических

величин

pH- водородный показатель -

t-время с

η -выход продукта (массовая доля выхода) -

p-давление Па

l-длина м

q-заряд (электрический) Кл

ΔH -изменение энтальпии Дж

K_H -ионное произведение воды -

n-количество вещества моль

k-константа скорости реакции -

m-масса кг, г

ω -массовая доля -

c-молярная концентрация моль/л

M-молярная масса г/моль

V_m -молярный объем газа л/моль

V-объем л, м³

A_r -относительная атомная масса -

M_r -относительная молекулярная масса -

D_{H_2} -относительная плотность по водороду -

D_B -относительная плотность по воздуху -

χ -относительная электроотрицательность -

p-плотность г/мл, г/см³, кг/л

N_A -постоянная Авагадро моль⁻¹

u-скорость реакции моль/(л*с)

E-средство к электрону эВ

E° - стандартный электродный потенциал В

α - степень диссоциации -

T - температура К

t - температура по шкале Цельсия °С

γ - температурный коэффициент скорости реакции -

N - число структурных единиц

μ - электрический момент диполя Кл*м

E - электродный потенциал В

X - электроотрицательность эВ

I - энергия ионизации эВ

2. Периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева

Периоды	Ряды	Группы элементов														
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0						
1	I	H 1 1.00794	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	He 4.00260 гелий
2	II	Li 3 6.941 литий	Be 4 9.01218 бериллий	B 5 10.81 бор	C 6 12.011 углерод	N 7 14.0067 азот	O 8 15.9994 кислород	F 9 18.998403 фтор	-	-	-	-	-	-	8	Ne 20.179 неон
3	III	Na 11 22.98977 натрий	Mg 12 24.305 магний	Al 13 26.98154 алюминий	Si 14 28.0855 кремний	P 15 30.97376 фосфор	S 16 32.06 сера	Cl 17 35.453 хлор	-	-	-	-	-	-	8	Ar 39.948 аргон
4	IV	K 19 39.098 калий	Ca 20 40.08 кальций	Sc 21 44.9559 скандий	Ti 22 47.90 титан	V 23 50.9415 ванадий	Cr 24 51.996 хром	Mn 25 54.9380 марганец	Fe 26 55.847 железо	Co 27 58.9332 кобальт	Ni 28 58.70 никель	-	-	-	8	Kr 83.80 криптон
5	V	Rb 37 85.4678 рубидий	Sr 38 87.62 стронций	Y 39 88.9059 иттрий	Zr 40 91.22 цирконий	Nb 41 92.9064 ниобий	Mo 42 95.94 молибден	Tc 43 98.9062 технеций	Ru 44 101.07 рутений	Rh 45 102.9055 родий	Pd 46 106.4 палладий	-	-	-	8	Rn 131.30 ксенон
6	VI	Ag 47 107.8682 серебро	Cd 48 112.41 кадмий	In 49 114.82 индий	Sn 50 118.69 олово	Sb 51 121.75 сурьма	Te 52 127.60 теллур	I 53 126.9045 йод	-	-	-	-	-	-	8	Ra 131.30 радон
7	VII	Au 79 196.9665 золото	Hg 80 200.59 ртуть	Tl 81 204.37 таллий	Pb 82 207.2 свинец	Bi 83 208.9804 висмут	Po 84 [209] полоний	At 85 [210] астат	-	-	-	-	-	-	8	-
8	VIII	Hs 108 [108] хассий	Mt 109 [109] митаган	Ds 110 [110] дэбериум	Cn 112 [112] коперниций	Fl 114 [114] флеретт	Og 116 [116] оганессон	-	-	-	-	-	-	-	8	-
9	IX	Uu 118 [118] унгун	Uub 120 [120] убер	Uut 121 [121] ют	Uuq 122 [122] уку	Uuq 123 [123] уку	Uuo 124 [124] уо	Uuq 125 [125] уку	-	-	-	-	-	-	8	-
10	X	Og 118 [118] оганессон	Lr 103 [103] лоуренсий	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-
11	XI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-
12	XII	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-

3. Растворимость оснований и солей в воде

Катионы	Анионы												
	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	CH ₃ COO ⁻
NH ₄ ⁺	-	р	р	р	р	-	р	р	р	р	р	-	р
Na ⁺ , K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Mg ²⁺	м	н	р	р	р	р	н	р	р	н	н	н	р
Ca ²⁺	м	н	р	р	р	м	н	м	р	н	н	н	р
Ba ²⁺	р	м	р	р	р	р	н	н	р	н	н	н	р
Al ³⁺	н	м	р	р	р	-	-	р	р	н	-	н	м
Cr ³⁺	н	н	р	р	р	-	-	р	р	н	-	н	р
Mn ²⁺ , Zn ²⁺	н	м	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
CO ²⁺ , Ni ²⁺	н	р	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Fe ²⁺	н	н	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Fe ³⁺	н	н	р	р	р	-	-	р	р	н	н	н	р
Cd ²⁺	н	р	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Hg ²⁺	-	-	р	м	н	н	н	р	р	н	н	-	р
Cu ²⁺	н	н	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Ag ⁺	-	р	н	н	н	н	н	м	р	н	н	н	р
Sn ²⁺	н	р	р	р	р	н	-	р	-	н	-	-	р
Pb ²⁺	н	н	м	м	н	н	н	н	р	н	н	н	р

Примечание: р — растворимое вещество (растворимость свыше 1 г вещества в воде массой 100 г); м — малорастворимое вещество (в воде массой 100 г растворяется вещество массой от 0,1 г до 1 г); н — практически нерастворимое вещество (в воде массой 100 г растворяется меньше 0,1 г вещества); — (прочерк) — вещество не существует или разлагается водой.

тесты для самоконтроля

- 1) Кислоты это:
 - A) Сложные вещества, содержащие в своем составе водород и кислотный остаток.
 - B) Сложные вещества, содержащие в своем составе атомы металла и кислотный остаток.
 - C) Простые вещества, содержащие в своем составе атомы металла.
 - D) Сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород.
- 2) Какие вещества образуются при взаимодействии кислоты и основного оксида?
 - A) Соль и водород.
 - B) Две соли.
 - C) Соль и вода.
 - D) Основание и соль.
- 3) Как называется реакция взаимодействия кислоты и основания?
 - A) Объединения.
 - B) Распада.
 - C) Замещения
 - D) Нейтрализации
- 4) Как называется реакция взаимодействия гидроксида натрия с серной кислотой?
 - A) Объединения.
 - B) Нейтрализации.
 - C) Распада.
 - D) Замещения.
- 5) Чему равен заряд кислотного остатка SO_4 ?
 - A) - 1.
 - B) -2.
 - C) +3.
 - D) 0.
- 6) С какими веществами реагируют кислоты?
 - A) Основными и амфотерными оксидами, водородом, солями.

- В) Кислотными оксидами, основаниями, солями.
- С) Основными амфотерными оксидами, металлами, кислородом.
- Д) Металлами (до H), основными и амфотерными оксидами, основаниями, солями.
- 7) Какая из этих реакций будет реакцией нейтрализации?
- А) Взаимодействие CaO с H_2O .
- В) Взаимодействие CuCl_2 с NaOH .
- С) Взаимодействие $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с HNO_3 .
- Д) Взаимодействие SO_2 с H_2O .
- 8) Что понимают под основностью кислот?
- А) Количество кислотных остатков.
- В) Количество атомов кислорода.
- С) Количество атомов водорода, способных замещаться на атомы металла.
- Д) Общее количество атомов элементов, входящих в состав кислоты.
- 9) Соли - это:
- А) Простые вещества, состоящие из атомов металла.
- В) Сложные вещества, образованные атомами металлов и кислотными остатками.
- С) Сложные вещества, образованные атомами неметаллов и кислорода.
- Д) Сложные вещества, образованные атомами металлов, связанные с гидроксогруппами.
- 10) Из данного перечня выберите ряд формул, в котором записаны только формулы солей:
- А) HNO_3 , CuSO_4 , SO_2 , Na_2SO_3 .
- В) H_2CO_3 , K_2SiO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CuCl_2 .
- С) MgSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.
- Д) CaCl_2 , P_2O_5 , Na_3PO_4 , KOH .
- 11) При взаимодействии кислот с солями образуется:
- А) Две новые соли.
- В) Соль и основа.
- С) Соль и основной оксид.

D) Новая соль и новая кислота.

12) При взаимодействии основного оксида и кислоты образуется:

A) Соль и кислота.

B) Соль и вода.

C) Основание и кислота.

D) Кислотный оксид и вода.

13) К какому типу реакций относится взаимодействие между $\text{Al}(\text{OH})_3$ и HNO_3 ?

A) Обмена.

B) Распада.

C) Соединения.

D) Замещения.

14) Взаимодействием между основным и кислотным оксидами можно получить:

A) Основание.

B) Соль.

C) Кислоту.

D) Оксид.

15) Какой элемент самый распространенный во Вселенной?

A. водород.

B. Кислород.

C. Ферум.

D. Алюминий.

16) Почему водород - это экологически чистое топливо?

A. Потому что образуется углекислый газ.

B. Потому что образуется водород пероксид.

C. Потому что образуется вода.

D. Потому что образуется соляная кислота.

17) Какие из приведенных явлений относятся только к химическим?

A. скисания молока, горение серы, окисление пирита.

В. Поднятие ртути в термометре, горение метана, замерзания воды.

С. Таяние снега, появление ржавчины, скисания молока.

Д. Образование инея, горение железа, прогоркания масла.

18) Дайте определение понятию "атом":

А. Химически неделимая, электронейтральная частица химического элемента, которая состоит из ядра и электронов.

В. Частица вещества, способная к самостоятельному существованию, сохраняющий химические свойства этого вещества.

С. неделимая часть вещества, состоящего из нейтронов и протонов.

Д. Химически неделимая элементарная частица вещества, состоит из отрицательно заряженного ядра и положительно заряженных электронов.

19) Относительная молекулярная масса вещества - это:

А. Произведение масс всех атомов, входящих в данной вещества.

В. Соответствующие атомные массы, возведенные в степень.

С. Сумма масс всех атомов, входящих в данной вещества.

Д. Масса вещества, выраженная в килограммах.

20) Размерность количества вещества в химии обозначают:

А. Кг/моль.

В. Моль.

С. Моль/л.

Д. Г/мл.

21) Число Авогадро (постоянная Авогадро) равна:

А. 8,22 л/моль.

В. 22,4 л/моль.

С. $6,022 \cdot 10^{23}$ степени л/моль.

Д. $29 \cdot 10^{21}$ кг/моль.

22) Укажите химическую формулу серной кислоты:

А. H_2SO_3 .

B. H_2SO_4 .

C. H_2CO_3 .

D. H_2SiO_3 .

23) Выберите ряд, содержащий только простые вещества:

A. Вода, соль, йод.

B. Известь, кислород, хлор.

C. Натрий, азот, водород.

D. Бром, сера, питьевая сода.

24) Обозначению N_2 соответствует название:

A. Водород.

B. Азон.

C. Азот.

D. Водород.

25) Любой газ количеством вещества 1 моль при нормальной занимает объем:

A. 11,2 м³.

B. 22,4 л.

C. 44,8 мл.

D. 24,2 л.

26) Простое вещество азот обозначают как:

A. H_2 .

B. N.

C. O.

D. N_2 .

27) Выберите формулу, по которой, зная массу вещества, можно вычислить ее количество:

A. m/M .

B. V/V_m .

C. N_0/N_A .

D. M/N_A .

28) Определения закона Авогадро:

A. При постоянном объеме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре.

B. При одинаковых условиях объемы газов, вступающих в реакцию, относятся между собой как небольшие целые числа.

C. В одинаковых объемах различных газов при одних и тех же условиях содержится одинаковое число молекул.

D. Каждое химическое соединение имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа ее получения.

29) При нормальных условиях 2 моль хлора займет объем:

A. 22,4 л.

B. 48,4 л.

C. 67,2 л.

D. 44,8 л.

30) Валентность кислорода в оксидах составляет:

A. 1.

B. 3.

C. 2.

D. 4.

31) Молярная масса серной кислоты (H_2SO_4) составляет:

A. 65 г/моль.

B. 98 г/моль.

C. 106 г/моль.

D. 80 г/моль.

32) Валентность алюминия в соединении Al_2O_3 составляет:

A. 4.

B. 2.

C. 6.

D. 3.

33) Сколько атомов кислорода содержится в нитратной кислоте?

A. 3.

B. 2.

C. 1.

D. 4.

34) Какой объем угарного газа соответствует количеству вещества 0,5 моль?

A. 22,4 л.

B. 11,2 л.

C. 44,8 л.

D. 67,2 л.

35) Химическая формула ортофосфатной кислоты:

A. HPO_3 .

B. H_2CO_3 .

C. H_3PO_4 .

D. HCl .

36) Степень окисления углерода в угарном газе составляет:

A. +3.

B. +4.

C. +1.

D. +2.

37) Химическая формула молекулы аммиака:

A. NO_2 .

B. NH_4OH .

C. HNO_3 .

D. NH_3 .

38) Какую из реакций называют реакцией нейтрализации?

A. Кислота + соль.

B. Основание + соль.

C. Кислота + основание.

D. Соль + соль.

39) Какая кратность связи в молекуле азота?

A. Одинарный.

B. Двойной.

C. Тройной.

D. Делокализований.

40) Сколько электронов находится на внешнем энергетическом уровне атома азота, учитывая, что в ПС он находится в 2 периоде, 5 группе, главной подгруппе?

A. 5.

B. 2.

C. 3.

D. 8.

41) Выберите электронную формулу атома азота, учитывая, что в ПС он находится в 2 периоде, 5 группе, главной подгруппе?

A. $1s^2 2s^2 2p^2$.

B. $1s^2 2s^2 2p^3$.

C. $1s^2 2s^2 2p^5$.

D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

42) Сколько неспаренных электронов содержится на внешнем энергетическом уровне атома азота?

A. 2.

B. 5.

C. 4.

D. 3.

43) Минимальная степень окисления атома азота в сложных соединениях равна (азот в ПС находится в 5 группе, главной подгруппе, 2 период):

A. -2.

B. +5.

C. -3.

D. -4.

44) Максимальная степень окисления атома азота в сложных соединениях равна (азот в ПС находится в 5 группе, главной подгруппе, 2 период):

A. +5.

B. +2.

C. +1.

D. -3.

45) При стандартных условиях азот - это:

A. Бесцветная жидкость.

B. Жидкость с резким запахом.

C. Газ без запаха и цвета.

D. Мягкая кристаллическое вещество.

46) Какой тип связи в молекуле азота?

A. Металлический.

B. Ионный.

C. Водородный.

D. Ковалентная.

47) Выберите формулу аммиака:

A. NH_3 .

B. H_2O .

C. C_2H_4 .

D. CaO .

48) Аммиак - это:

A. Кристаллическое вещество.

B. Бесцветный газ с резким запахом.

C. Жидкость красного цвета.

D. Газ желтого цвета.

49) Среди элементов 5 группы главной подгруппы (N, P, As, Sb, Bi) неметаллические свойства наиболее выражены у элемента:

A. Sb.

B. As.

C. P.

D. N.

50) Какую валентность может проявлять фосфор в сложных соединениях?

A. 1, 2.

B. Только 5.

C. 3, 5.

D. 4.

51) Какие аллотропные модификации характерны для фосфора?

A. Белый, красный, черный.

B. Алмаз, графит.

C. Существует лишь в виде одной простой вещества.

D. Озон, кислород.

52) Какой тип связи в молекуле P_2O_5 ?

A. Ковалентная неполярная.

B. Ионный.

C. Металлический.

D. Ковалентная полярная.

53) Сколько связей в молекуле CO_2 ?

A. 2.

B. 4.

C. 3.

D. 1.

54) Металлические свойства в ряду C - Si - Ge - Sn - Pb:

A. Уменьшаются.

В. Увеличиваются.

С. Не меняются.

Д. Все элементы металлы.

55) Среди элементов 4 группы главной подгруппы (С - Si - Ge - Sn - Pb) наиболее выраженные металлические свойства имеет:

А. Ge.

В. С.

С. Pb.

Д. Sn.

56) Среди элементов 4 группы главной подгруппы (С - Si - Ge - Sn - Pb) наиболее выражены неметаллические свойства имеет:

А. Ge.

В. Pb.

С. Sn.

Д. С.

57) Химический элемент Карбон находится во II периоде, 4 группе главной подгруппы ПС и имеет порядковый номер 6. Его электронная формула:

А. $1s^2 2s^2 2p^3$.

В. $1s^2 2s^2 2p^2$.

С. $1s^2 2s^3 2p^1$.

Д. $1s^2 2s^3 2p^2$.

58) Химический элемент кремний находится в III периоде, 4 группе главной подгруппы ПС и имеет порядковый номер 14. Выберите верную его электронную формулу:

А. $1s^2 2s^2 2p^7 3s^1 3p^3$.

В. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

С. $1s^2 2s^2 2p^7 3s^1 3p^2$.

Д. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

59) Всем химическим элементам 4 группы главной подгруппы характерна такая электронная структура последнего энергетического уровня:

А. $ns^3 np^1$.

B. ns^1np^3 .

C. ns^2np^2 .

D. $(N-1)d^1ns^1np^2$.

60) Возможные валентные состояния химического элемента углерода:

A. II, IV.

B. I, III.

C. III, I.

D. II, I.

61) Выберите вещество для которого характерен металлический тип химической связи:

A. C.

B. Si.

C. Ca.

D. N_2 .

62) Особенностью электронного строения атомов металлов являются:

A. Наличие заполненного последнего энергетического уровня.

B. Наличие 1, 2, 3 электронов на последнем энергетическом уровне.

C. Отсутствие электронов на последнем энергетическом уровне.

D. Наличие 5, 6, 7 электронов на последнем энергетическом уровне.

63) Металлические свойства химических элементов, расположенных в главных подгруппах, в группе сверху вниз:

A. Не меняются.

B. Ослабляются.

C. Усиливаются.

D. Незначительно ослабляются.

64) Щелочные металлы размещаются в ПС в такой группе и подгруппе:

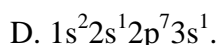
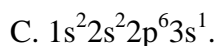
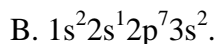
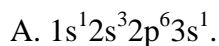
A. Главной подгруппе I группы.

B. Побочной подгруппе I группы.

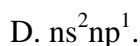
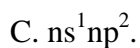
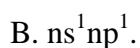
C. Побочной подгруппе II группы.

D. Главной подгруппе II группы.

65) Натрий находится в первой группе главной подгруппы 3 периода ПС и имеет порядковый номер 11. Его электронная формула:



66) Всем щелочным металлам, которые размещаются в I группе главной подгруппы ПС, характерна такая электронная структура последнего энергетического уровня:



67) Кальций - химический элемент IV периода, 2 группы главной подгруппы, поэтому на последнем энергетическом уровне он содержит такое количество электронов:

A. 4.

B. 3.

C. 2.

D. 1.

68) В соединениях Кальций проявляет постоянную валентность:

A. II.

B. III.

C. IV.

D. I.

69) Поскольку кальций является металлом, содержащий на последнем энергетическом уровне 2 электрона, то в соединениях проявляет постоянную степень окисления:

A. +1.

B. -2.

C. +2

D. +4.

70) Изотоп (нуклид) $^{40}_{20}\text{Ca}$ имеет:

A. 20 протонов, 20 электронов, 40 нейтронов.

B. 20 протонов, 20 электронов, 20 нейтронов.

C. 20 протонов, 40 электронов, 20 нейтронов.

D. 40 протонов, 40 электронов, 40 нейтронов.

80) Изотоп (нуклид) $^{39}_{19}\text{K}$ имеет:

A. 19 электронов, 20 нейтронов.

B. 20 электронов, 19 нейтронов.

C. 20 электронов, 20 нейтронов.

D. 19 электронов, 19 нейтронов.

81) Из чего состоит ядро?

A. Электронов и нейтронов.

B. Протонов и нейтронов.

C. Электронов и протонов.

D. Протонов и нуклонов.

82) Предоставляющая ядру положительного заряда?

A. Электроны.

B. Нейтроны.

C. Протоны.

D. Нуклоны.

83) Заряд атома:

A. Положительный.

B. Отрицательный.

C. Нейтральный.

D. Отрицательный.

84) Что такое протий, дейтерий и тритий?

A. Химические элементы.

В. Атомы гелия.

С. Изотопы водорода.

Д. Катализаторы.

85) Число протонов в ядре нуклида 16:

А. 5.

В. 16.

С. 24.

Д. 8.

86) По какой формуле можно вычислить число электронов электронного слоя (энергетического уровня)?

А. $N = 2n^2$.

В. $N = n^2$.

С. $N = 2n$.

Д. $N = 4n$.

87) Из каких орбиталей составляется второй электронный слой (энергетический уровень)?

А. Из трех p-орбиталей.

В. С одной s-орбитали и одной p-орбитали.

С. С одной s-орбитали и трех p-орбиталей.

Д. Из пяти d-орбиталей.

88) Что такое спин?

А. Собственное движение электрона вокруг оси.

В. Электронная плотность.

С. Заряд ядра атома.

Д. Электронное облако.

89) Общее число электронов на первом электронном слое (Энергетическом уровне):

А. 2.

В. 8.

С. 16.

D. 32.

90) Общее число электронов на втором электронном слое (Энергетическом уровне):

A. 2.

B. 8.

C. 16.

D. 32.

91) Общее число электронов на третьем электронном слое (Энергетическом уровне):

A. 2.

B. 8.

C. 18.

D. 32.

92) Максимальное число электронов на s-орбитали:

A. 2.

B. 8.

C. 6.

D. 5.

93) Максимальное число электронов на p-орбиталях:

A. 2.

B. 8.

C. 6.

D. 5.

94) Максимальное число электронов, которые могут занимать 3s-подуровень:

A. 1.

B. 2.

C. 6.

D. 8.

95) Максимальное число электронов, которые могут занимать 4d-подуровень:

A. 1.

B. 2.

C. 8.

D. 10.

96) Положивший Д. И. Менделеев в основу систематизации химических элементов?

A. Строение атома.

B. Строение ядра атома.

C. Заряд ядра.

D. Относительную атомную массу.

97) О какой группе элементов идет речь: одновалентен, с ярко выраженными металлическими свойствами, образует основной оксид R_2O , энергично взаимодействует с водой, образует щелочи ROH :

A. Щелочноземельные металлы.

B. Щелочные металлы.

C. Галогены.

D. Инертные газы.

98) К какой группе элементов относятся элементы 7-ой группы главной подгруппы?

A. Щелочные.

B. Щелочноземельные.

C. Инертны.

D. Галогены.

99) Как изменяются свойства химических элементов, размещенных по возрастанию относительных атомных масс?

A. От металлических до неметаллических.

B. От неметаллических к металлическим.

C. Не меняются.

D. От кислотных к основным.

100) Что такое периодичность?

A. Изменения строения атома.

B. Химические свойства элемента.

С. Физические свойства элементов.

Д. Повторение одинаковых признаков у химических элементов.