

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

# **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

**(ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ)  
ДЛЯ ВЕЧЕРНЕГО ФАКУЛЬТЕТА**

Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений

**Москва 2008**

УДК 54(075)

ББК 24.1я7

О-28

Общая химия (основные понятия, примеры и задачи) для вечернего факультета: учебное пособие / Авторы: Т.В.Жукова, М.А. Глаголева, Н.В.Липанова, В.В.Сергиевский, И.В.Сорока, Н.Д. Хмелевская. М.: МИФИ, 2008. – 140с. + вклейка.

В пособии приведены формулировки понятий основных разделов курса "Общая химия", примеры решения типовых задач, варианты контрольных работ, а также вопросы для подготовки к экзамену. Структура пособия соответствует требованиям государственных образовательных стандартов и программе лекционного курса.

Цель пособия – оказание помощи студентам при изучении химии в рамках самостоятельной работы. Для облегчения усвоения дисциплины студентами каждый раздел содержит контрольные вопросы.

В приложении приведены некоторые справочные данные, используемые при решении задач.

Предназначено для студентов первого курса вечернего факультета.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент: доцент каф. №1 МИФИ О.Г. Скотникова

ISBN 978-5-7262-0888-6

© Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008

## СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения, названия и единицы измерения величин	5
1. Строение атома	6
1.1. Квантовые числа	6
1.2. Принципы заполнения электронных орбиталей атомов	7
1.3. Электронные формулы химических элементов	9
Вопросы для самоконтроля	13
2. Химическая связь	13
2.1. Основные свойства атома. Электроотрицательность	14
2.2. Основные типы химической связи	16
2.3. Степень окисления. Структурные формулы	22
Вопросы для самоконтроля	26
3. Химические превращения	27
3.1. Законы стехиометрии	28
3.2. Окислительно-восстановительные реакции	31
3.3. Ионно-молекулярные уравнения реакций	35
Вопросы для самоконтроля	37
4. Химическая термодинамика	38
4.1. Основные понятия	38
4.2. Первый закон термодинамики	39
4.3. Термохимия	39
4.4. Термохимические расчеты	41
4.5. Второй закон термодинамики	43
4.6. Энтропия и третий закон термодинамики	44
Физический смысл энтропии	
4.7. Энергия Гиббса	45
4.8. Примеры расчета изменения энергии Гиббса в химических реакциях	48
Вопросы для самоконтроля	50
5. Химические кинетика и равновесие	51
5.1. Химическая кинетика	51
5.2. Химическое равновесие	54
5.3. Равновесие гидролиза солей	59

5.4.	Комплексные соединения	62
	Вопросы для самоконтроля	67
6.	Коллоидные системы	68
6.1.	Общие сведения	68
6.2.	Строение золей	70
6.3.	Методы получения коллоидных систем	72
6.4.	Свойства коллоидных систем	73
	Вопросы для самоконтроля	76
7.	Электрохимические процессы	76
7.1.	Электродный потенциал	77
7.2.	Классификация электродов	79
7.3.	Гальванический элемент	81
7.4.	Электролиз	84
7.5.	Коррозия металлов	88
	Вопросы для самоконтроля	94
8.	Тестовые задания	95
8.1.	Контрольная работа N 1	95
8.2.	Контрольная работа N 2	98
8.3.	Варианты домашнего задания по теме: «Химическая термодинамика»	102
8.4.	Зачетные тесты	104
9.	Вопросы и типовые задания для подготовки к экзамену	107
	Приложение	115
	Список рекомендуемой литературы	137

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, НАЗВАНИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕЛИЧИН

- КЧ – координационное число;  
ОВР – окислительно-восстановительная реакция;  
ПР – произведение растворимости;  
рН – водородный показатель;  
СО – степень окисления;  
ЭО – электроотрицательность;  
 $A$  – работа;  
 $C$  или  $[ ]$  – молярная концентрация, моль/л;  
 $E$  – электродвижущая сила, электродный потенциал В;  
 $E_a$  – энергия активации, кДж/моль;  
 $E_{cp}$  – энергия сродства к электрону, эВ ;  
 $F$  – число Фарадея,  $F = 96484,56$  Кл/моль;  
 $G$  – энергия Гиббса, кДж;  
 $H$  – энтальпия кДж;  
 $I$  – потенциал ионизации, эВ ;  
 $K_a$  – термодинамическая константа равновесия;  
 $K_B$  – константа ионного произведения воды;  
 $K_T$  – константа гидролиза;  
 $K_d$  – константа диссоциации кислоты, основания;  
 $K_H$  – константа нестойкости;  
 $M$  – молярная масса, г/моль;  
 $Q$  – теплота, кДж;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,314$  Дж/(моль·К);  
 $T$  – температура, К;  
 $V$  – объем, л;  
 $U$  – потенциальная энергия;  
 $a$  – термодинамическая активность моль/л;  
 $h$  – степень гидролиза;  
 $k$  – константа скорости химической реакции;  
 $m$  – масса вещества, кг, г;  
 $n$  – число электронов, участвующих в ОВР;  
 $p$  – давление, Па, атм;  
 $\rho$  – плотность раствора г/см<sup>3</sup> ;  
 $t^0$  – температура по шкале Цельсия, °С;  
 $\omega$  – массовая доля, %.

# 1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Химические свойства элементов определяются особенностями строения электронных оболочек их атомов.

**Атомная орбиталь** – область околоядерного пространства, в которой вероятность нахождения электрона достаточно велика.

Состояние электрона в атоме определяется четырьмя квантовыми числами, три из которых соответствуют возможностям движения электрона в направлениях трехмерных осей координат, а четвертое характеризует электрон как элементарную частицу, которая имеет квантовую природу.

## 1.1. Квантовые числа

**Главное квантовое число  $n$**  определяет энергию электрона в атоме и характеризует размеры электронного облака.

Принимает любые целые положительные значения от 1 до бесконечности:  $n = 1, 2, 3, \dots, 7$ . Главное квантовое число показывает, на каком энергетическом уровне в атоме находится электрон.

**Орбитальное квантовое число  $l$**  определяет орбитальный момент количества движения электрона и характеризует форму электронного облака (орбитали). Принимает целочисленные значения от 0 до  $(n - 1)$ :  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$ .

Орбитали с одинаковым  $l$  называются подуровнями и имеют следующие обозначения:

$l$	0	1	2	3
подуровень	s	p	d	f.

Каждый энергетический уровень имеет определенное число энергетических подуровней. Число возможных значений  $l$  – это число энергетических подуровней на уровне. На первом энергетическом уровне имеется только один энергетический подуровень, который обозначают 1s. На втором энергетическом уровне имеется два подуровня – 2s и 2p, на третьем – 3s-, 3p-, 3d- подуровни и на четвертом – 4s-, 4p-, 4d-, 4f - подуровни.

Каждому значению  $l$  соответствует орбиталь определенной формы: s-орбиталь ( $l = 0$ ) имеет сферическую форму, p-орбиталь ( $l = 1$ ) – форму гантели. Значениям  $l = 2$  и  $l = 3$  соответствуют d- и f-орбитали, которые имеют более сложные формы.

Таким образом, главное  $n$  и орбитальное  $l$  квантовые числа характеризуют энергию и форму атомных орбиталей.

**Магнитное квантовое число  $m$**  характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Принимает целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая 0:  $m = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$ .

Каждому значению  $l$  соответствует  $(2l + 1)$  возможных значений  $m$ , т.е.  $(2l + 1)$  возможных ориентаций орбиталей в пространстве. Для s-орбитали ( $l = 0$ ) магнитное квантовое число может иметь только одно значение ( $m = 0$ ). Действительно, s-орбиталь сферической формы может быть ориентирована в пространстве единственным образом.

Для p-орбитали ( $l = 1$ ) магнитное квантовое число может иметь три значения:  $m = -1, m = 0, m = +1$  (при  $l = 1, 2l + 1 = 3$ ), что соответствует трем равноценным ориентациям гантелеобразной орбитали в пространстве.

Для d-орбитали ( $l = 2$ ) пять значений:  $m = -2, m = -1, m = 0, m = +1, m = +2$  отвечают пяти равноценным ориентациям в пространстве.

Для f-орбитали ( $l = 3$ ) – семь значений:  $m = -3, m = -2, m = -1, m = 0, m = +1, m = +2, m = +3$  и семь ориентаций в пространстве.

Электрон имеет собственный магнитный момент, который характеризуется величиной, получившей название спина. Поэтому для полной характеристики состояния электрона в атоме введено **спиновое квантовое число  $s$** , которое принимает два возможных значения ( $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ ) в зависимости от ориентации магнитного момента электрона в магнитном поле.

## 1.2. Принципы заполнения электронных орбиталей атомов

Распределение электронов при заполнении орбиталей в многоэлектронных атомах определяется следующими основными принципами.

**Принцип минимума энергии.** Атом стремится обладать минимумом энергии, поэтому орбитали в атоме заполняются электронами в порядке возрастания энергии орбиталей.

В общем виде соотношение энергии электронных орбиталей представлено следующим образом:  $ns < (n-1)d \approx (n-2)f < np$ . В соответствии с ним последовательность заполнения орбиталей электронами имеет вид:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < \dots$

**Принцип Паули.** В атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одновременно одинаковым набором четырех квантовых чисел.

Согласно этому принципу, на одной орбитали, характеризующейся определенными значениями трех квантовых чисел  $n, l, m$ , могут находиться только два электрона, отличающихся значением спинового квантового числа. Следовательно, на s-подуровне (одна орбиталь) может быть два электрона, на p-подуровне (три орбитали) – шесть, на d- (пять орбиталей) – десять, на f- (семь орбиталей) – четырнадцать электронов.

Поскольку число орбиталей данного энергетического уровня равно  $n^2$ , максимально возможное число электронов на энергетическом уровне составляет  $2n^2$ .

**Правило Хунда.** Орбитали с одинаковой энергией заполняются электронами так, чтобы суммарный спин системы (атома, молекулы) был максимален. Иными словами, при заполнении подуровня, имеющего вакантные орбитали, на каждой орбитали располагается по одному электрону.

**Правило Клечковского.** Заполнение подуровней происходит в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ( $n + l$ ). Если для двух подуровней суммы ( $n + l$ ) равны, то вначале заполняется подуровень с меньшим значением  $n$ .

**Пример 1.2.1.** Определите последовательность заполнения электронами подуровней в атомах элементов, если для этих подуровней суммы квантовых чисел  $n + l$  соответственно равны 4 и 5.

**Решение.** Запишем для каждого из случаев возможные значения квантовых чисел:

$$\begin{array}{l} \text{а) } n+l=4 \\ n=3 \quad l=1 \\ n=4 \quad l=0 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{б) } n+l=5 \\ n=3 \quad l=2 \\ n=4 \quad l=1 \\ n=5 \quad l=0 \end{array}$$

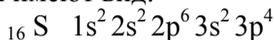
Согласно правилу Клечковского, если для подуровней сумма  $(n + l)$  одинакова, то вначале заполняется подуровень с меньшим значением главного квантового числа. Следовательно, реализуется следующая последовательность заполнения подуровней:

$$\text{а) } 3p \rightarrow 4s; \quad \text{б) } 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s.$$

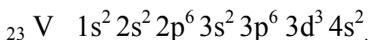
### 1.3. Электронные формулы химических элементов

Зная заряд ядра и порядок заполнения атомных орбиталей, электронную структуру атома любого элемента можно изобразить с помощью электронной формулы. В ней энергетические уровни указываются в порядке возрастания энергии и обозначаются арабскими цифрами 1, 2, 3, ...; входящие в нее подуровни – латинскими буквами s, p, d, f, а число электронов на каждом подуровне – надстрочной цифрой, которая записывается справа от буквы. При составлении полной электронной формулы все электроны атома распределяют по энергетическим уровням и подуровням в соответствии с основными принципами.

Например, полные электронные формулы атомов серы и ванадия имеют вид:



и



Подуровень 3d заполняется электронами после 4s (согласно правилу Клечковского), однако в электронной формуле он записывается в состав третьего энергетического уровня, т.е. *в электронных формулах, как правило, каждый подуровень указывается в своем энергетическом уровне.*

*Сокращенные электронные формулы отражают распределение валентных электронов на внешнем энергетическом уровне и на незавершенных подуровнях предшествующих уровней.*

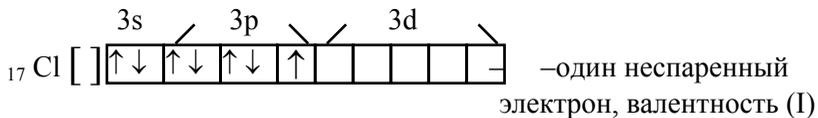


Состояние атома с минимальной энергией называется **нормальным состоянием или основным**.

**Возбужденным** называют состояние атома, в котором валентные электроны находятся на подуровне с более высокой энергией по сравнению с основным.

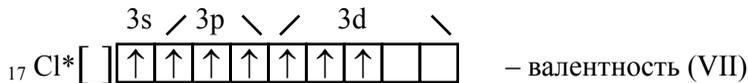
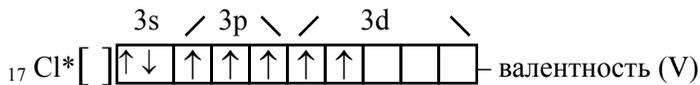
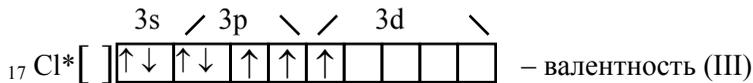
Как правило, количество неспаренных электронов в нормальном или возбужденном состояниях соответствует валентности элемента.

Например, электронная формула в виде энергетических ячеек для нормального состояния атома хлора будет следующей:



### **Валентность знака не имеет !**

Электронные формулы атома хлора в возбужденных состояниях:



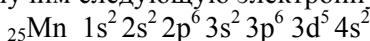
При более широкой трактовке понятия: **валентность атома определяется числом неспаренных электронов, неподделенных электронных пар и вакантных орбиталей в основном или возбужденном состояниях**.

Пример 1.3.1. Для элемента с порядковым номером  $Z = 25$ : а) составьте полную электронную формулу и сокращенную формулу

лу в виде энергетических ячеек; б) укажите тип элемента, назовите его электронные аналоги; в) приведите значения квантовых чисел для валентных электронов, соответствующих максимально возбужденному состоянию атома.

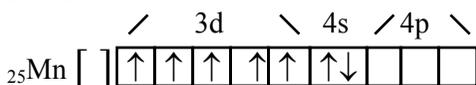
*Решение.* В Периодической системе элементов элемент с порядковым номером 25 – это марганец  ${}_{25}\text{Mn}$ . Порядковый номер элемента равен заряду его ядра и количеству электронов в атоме.

Марганец находится в 4-ом периоде, значит 25 электронов распределены по четырем энергетическим уровням и их подуровням. Следуя основным принципам заполнения электронами орбиталей, получим следующую электронную формулу:



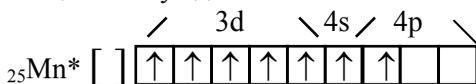
${}_{25}\text{Mn} [ \text{Ar} ] 3d^5 4s^2$  – сокращенная электронная формула.

Распределение электронов по энергетическим ячейкам одного подуровня происходит в соответствии с правилом Хунда, согласно которому в данном подуровне электроны располагаются так, чтобы сумма их спиновых квантовых чисел была максимальна, в связи с чем они занимают наибольшее число свободных энергетических ячеек:



Тип элемента определяется по застраиваемому подуровню, следовательно, Mn – d-элемент.

Электронная формула в виде энергетических ячеек атома марганца в возбужденном состоянии:

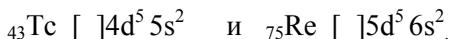


Значение квантовых чисел для валентных электронов:

$n$	3	3	3	3	3	4	4
$l$	2	2	2	2	2	0	1
$m$	-2	-1	0	+1	+2	0	-1
$s$	$\frac{1}{2}$						

*Электронными аналогами* называются элементы с подобной электронной конфигурацией внешнего энергетического уровня. Для атомов d- и f-элементов понятие электронной аналогии распространяется и на предвнешние энергетические уровни.

Следовательно, электронными аналогами марганца будут



### Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение атомной орбитали.
2. Назовите квантовые числа электронов и их возможные значения. Какие свойства орбиталей характеризуют главное, орбитальное и магнитное квантовые числа?
3. Сформулируйте принцип Паули.
4. Сформулируйте и поясните примерами правило Хунда.
5. Определите по правилу Клечковского последовательность заполнения электронных орбиталей, характеризующихся суммами  $n + l$ , равными: а) 5; б) 6; в) 7.
6. Сколько свободных d-орбиталей содержится в атомах Sc, Ti, V? Составьте электронные формулы атомов этих элементов.
7. Дайте определение валентных электронов.
8. Составьте электронные формулы элементов (полные и сокращенные в виде энергетических ячеек для элементов с порядковыми номерами: а) 23; б) 29; в) 35; г) 58). Определите тип элемента, назовите его электронные аналоги. Для валентных электронов приведите значения их квантовых чисел.
9. Чем отличаются электронные строения атома и иона серебра?

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В основе теории химической связи лежит представление о том, что *устойчивым является такое состояние атома, при котором его внешний энергетический уровень завершен, т.е. содержит восемь электронов (для элементов I периода – два электрона).*

Атомы, имеющие завершенные внешние уровни (элементы VIII группы): He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, химически инертны.

Атомы остальных химических элементов имеют незавершенные внешние уровни и в процессе химических реакций стремятся их завершить путем

*образования общих электронных пар;  
отдачи и присоединения электронов;  
обобществления электронов.*

Эти процессы приводят к образованию химических связей между атомами химических элементов.

Любая молекула обладает меньшим запасом энергии, чем совокупность атомов, из которых она образуется. Поэтому образование молекул из атомов сопровождается выделением энергии, т.е. повышением устойчивости системы.

## **2.1. Основные свойства атома. Электроотрицательность**

*Металлы* – группа простых веществ, обладающих высокой тепло- и электропроводностью, твердостью, ковкостью, блеском. Атомы металлов на наружном электронном слое имеют от одного до трех электронов, которые сравнительно слабо связаны с ядром. Поэтому атомы металлов в химических реакциях отдают свои валентные электроны и образуют только положительно заряженные ионы.

*Неметаллы* – простые вещества, обладающие низкой тепло- и электропроводностью, плохой ковкостью и пластичностью. Атомы неметаллов на наружном электронном слое имеют от четырех до семи электронов. Следовательно, для завершения внешнего энергетического уровня атомы неметаллов стремятся присоединить электроны, образуя отрицательно заряженные ионы.

Граница между металлами и неметаллами в Периодической системе проходит по диагонали от бора через кремний, мышьяк и теллур к астату. Все элементы главных подгрупп, расположенные правее и выше диагонали – неметаллы; левее и ниже диагонали – металлы. Подавляющее большинство химических элементов (около 80 %) – металлы. Элементы, расположенные вблизи этой диагонали, обладают свойствами и металлов, и неметаллов.

Подобная классификация является очень условной, так как перечисленные ранее признаки металличности имеются у ряда неметаллов, в то время как у некоторых металлов часть этих признаков отсутствует.

Критерием, позволяющим количественно оценить металлическую свойства элемента, является энергия ионизации, а неметаллическая – сродство к электрону.

**Первая энергия ионизации ( $I$ )** – это энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома (иона или молекулы). Чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдает электрон и тем сильнее выражены металлические свойства элемента.

**Сродство к электрону ( $E_{\text{ср}}$ )** – это энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к нейтральному атому (иону или молекуле). Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон и тем сильнее выражены неметаллические свойства элемента.

Способность атома в молекуле притягивать общую электронную пару называют **электроотрицательностью (ЭО)**. Эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону. Значения электроотрицательности рассчитывают, основываясь на различных свойствах атомов или молекул. Например, в абсолютной шкале ЭО атома определяют как полусумму энергии ионизации атома и его сродства к электрону:  $\text{ЭО} = \frac{1}{2} (I + E_{\text{ср}})$ .

Наиболее часто используемой шкалой ЭО является относительная шкала Полинга, рассчитанная из термохимических данных. За начало отсчета в этой шкале произвольно принята величина ЭО наиболее отрицательного элемента фтора,  $\chi_{\text{F}} = 4,0$ . Относительные ЭО атомов других элементов приведены в (табл. 4 приложения).

В периодической системе элементов наблюдается периодическое изменение относительной ЭО ( $\chi$ ): в периодах электроотрицательность растет с увеличением заряда ядра, а в группах (в главных подгруппах) с увеличением заряда – уменьшается.

По величине относительной электроотрицательности элементы можно условно разделить на металлы ( $\chi < 1,5$ ), неметаллы ( $\chi > 2$ ). Элементы, обладающие свойствами металлов и неметаллов, имеют значения  $\chi$  от 1,5 до 2.

## 2.2. Основные типы химической связи

Различают три основных типа химической связи: *ионную, ковалентную и металлическую*. Все остальные типы связи (донорно-акцепторная, водородная и др.) являются разновидностями ковалентной.

*Химическая связь, осуществляемая путем образования общих электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих обоим атомам, называется ковалентной.*

Существует два механизма образования ковалентной связи:

обменный – за счет неспаренных электронов атомов, находящихся в невозбужденном или возбужденном состояниях;

донорно-акцепторный (координационный).

*Ковалентная химическая связь, которая образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью, называется ковалентной неполярной связью.* Так, при образовании молекулы водорода  $H_2$  осуществляется взаимодействие атомов, каждый из которых имеет неспаренный электрон. Электронные облака перекрываются лишь в том случае, когда электроны имеют антипараллельные спины. В области перекрывания облаков повышается электронная плотность, что приводит к возрастанию сил притяжения между атомами. Общая энергия системы понижается, такая система становится более устойчивой и это приводит к образованию молекулы  $H_2$  (рис. 1).

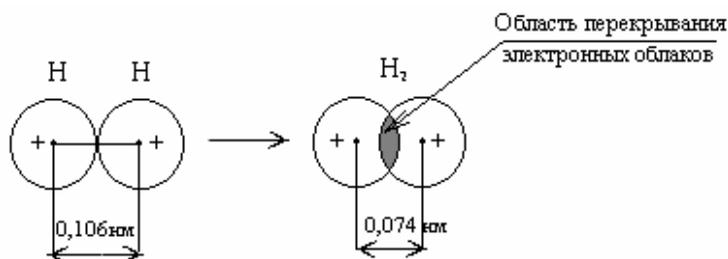
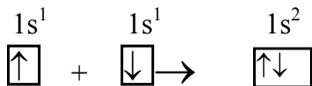


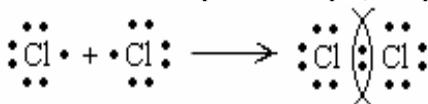
Рис. 1. Схема образования связи в молекуле водорода

Схему образования молекулы  $H_2$  также можно представить следующим образом:



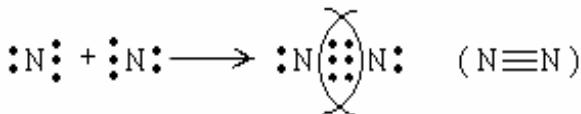
Общая электронная пара обозначается чертой (H–H). Она принадлежит обоим атомам, поэтому каждый атом водорода в молекуле  $H_2$  имеет завершённую электронную структуру  $1s^2$ .

Связь в молекулах галогенов  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$  осуществляется за счёт одной общей электронной пары, например



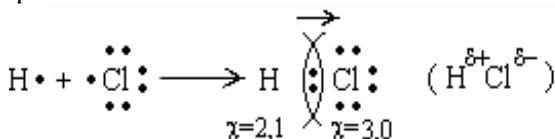
или Cl–Cl. В результате каждый атом приобретает устойчивый электронный октет.

Атом азота на внешнем электронном уровне имеет пять электронов, из которых три электрона являются неспаренными. Поэтому два атома азота объединяют свои неспаренные электроны и образуют три общие электронные пары. В результате каждый атом азота приобретает устойчивую электронную конфигурацию:



*Ковалентная химическая связь, которая образуется между атомами с различной электроотрицательностью, называется ковалентной полярной связью.*

В молекуле с ковалентной полярной связью общая электронная пара (электронное облако связи) смещается в сторону атома, имеющего большее значение электроотрицательности. На атоме, *от которого* смещена электронная пара, возникает некоторый положительный заряд (+ $\delta$ ), на атоме, *к которому* смещена электронная пара – некоторый отрицательный заряд (- $\delta$ ). В результате у молекулы возникает дипольный момент. Например, в молекуле хлороводорода (HCl) общая электронная пара смещена в сторону атома хлора:

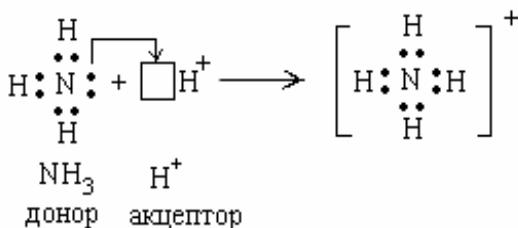


Чем больше разность электроотрицательностей ( $\Delta\chi$ ), тем полярнее химическая связь.

Следует помнить, что *общую электронную пару могут образовывать только электроны с антипараллельными спинами.*

**Донорно-акцепторный механизм** образования ковалентной связи заключается в том, что один из атомов, участвующих в образовании химической связи, предоставляет неподделенную электронную пару (его называют донором), а второй (акцептор) – свободную орбиталь.

Примером может служить образование иона аммония  $\text{NH}_4^+$  из молекулы  $\text{NH}_3$  и иона  $\text{H}^+$ :



При этом связи N—H в ионе аммония оказываются равноценными несмотря на то, что три из них образованы по обычному механизму – за счет перекрывания s-орбиталей атомов H и p-орбиталей атома N, а четвертая – по донорно-акцепторному.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи особенно распространен в координационных (комплексных) со-

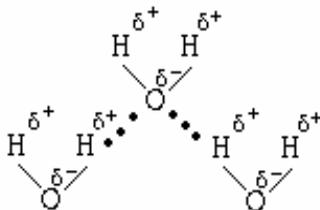
единениях, поэтому этот вид ковалентной связи иногда называют координационной связью.

**Водородная связь** – это особый вид донорно-акцепторной связи с участием атома водорода. Различают межмолекулярную и внутримолекулярную водородную связь.

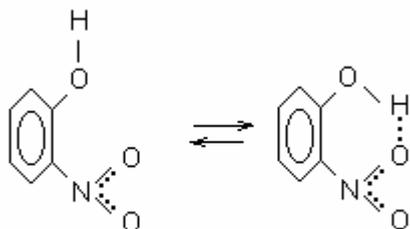
Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входит водород и какой-либо сильно электроотрицательный элемент (например, фтор, кислород, азот, хлор). Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена к электроотрицательному атому, то атом водорода можно рассматривать как ион  $H^+$  (протон). Благодаря своим незначительным размерам и отсутствию электронов, ион  $H^+$  легко вступает во взаимодействие с неподеленной электронной парой электроотрицательного атома соседней молекулы по донорно-акцепторному механизму. Итак, водородная связь является результатом электростатического и донорно-акцепторного взаимодействия атома водорода одной молекулы с электроотрицательным атомом другой молекулы.

Внутримолекулярная водородная связь объединяет части одной и той же молекулы. Для образования внутримолекулярной водородной связи необходимо, чтобы функциональные группы молекулы, содержащие атомы акцептора и донора, находились рядом, на сравнительно небольшом расстоянии. При значительном удалении этих групп друг от друга образуется не внутримолекулярная, а межмолекулярная водородная связь.

Водородную связь схематически изображают точками:



Межмолекулярная водородная связь



o - нитрофенол

### Внутримолекулярная водородная связь

Водородная связь обычно (примерно в 10 – 20 раз) слабее ковалентной.

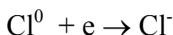
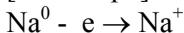
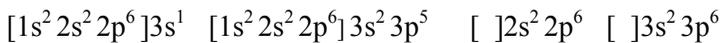
*Химическая связь, образованная в результате электростатического взаимодействия двух разноименно заряженных ионов, называется **ионной**.* Соединения, которые образуются при взаимодействии ионов, называются ионными. Ионные соединения образуются элементами, резко отличающимися по электроотрицательности ( $\Delta \chi > 2$ ).

Рассмотрим механизм образования ионной связи на примере образования NaCl. Как видно из электронных формул,  $_{11}\text{Na} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  и  $_{17}\text{Cl} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  - это атомы с незавершенными внешними энергетическими уровнями. При химическом взаимодействии атом натрия отдает электрон, атом хлора его принимает. В результате происходит образование ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  с завершенными электронными облаками инертного газа Ne ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) и Ar ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ).

Схематически это можно представить так:



или



Между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  возникают силы электростатического взаимодействия, что приводит к образованию ионного соединения NaCl.

Ионную связь рассматривают как предельный случай ковалентной связи, когда общая электронная пара практически полностью смещена к одному из атомов. Чем больше разность электроотрицательностей атомов ( $\Delta \chi$ ), тем больше доля ионного характера или степень ионности.

*Связь между положительными ионами в кристаллической решетке металлов, осуществляемая за счет свободных электронов, называется **металлической связью**.*

Простые вещества, которые образуют металлы при обычных условиях, являются твердыми кристаллическими веществами (кроме ртути). В кристаллической решетке металла в узлах находятся положительно заряженные ионы, а между узлами – электроны. Эти электроны свободно перемещаются по всему кристаллу металла и поэтому называются свободными электронами, или “электронным газом”. Свободные электроны имеют отрицательный заряд и притягивают катионы металлов, в результате чего кристаллическая решетка металлов является устойчивой.

Пример 2.2.1. Определите тип химической связи в соединениях  $\text{CaO}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{HCl}$ .

*Решение.* Тип химической связи условно определяют по разности относительных электроотрицательностей атомов, составляющих молекулу.

Принята следующая шкала, отражающая взаимосвязь между  $\Delta \chi$  и типом связи:

$\Delta \chi = 0 \div 0,4 \Rightarrow$  ковалентная неполярная связь,

$\Delta \chi = 0,4 \div 2 \Rightarrow$  ковалентная полярная связь,

$\Delta \chi > 2 \Rightarrow$  ионная связь. Следовательно,

Молекула	Связь	$\Delta \chi$	Тип химической связи
$\text{Na}_2\text{O}$	O - Na	$3,5-0,9 = 2,6$	Ионная
$\text{Br}_2$	Br - Br	$2,9-2,9 = 0$	Ковалентная неполярная
$\text{NH}_3$	N - H	$3,0-2,2 = 0,8$	Ковалентная полярная
$\text{NaF}$	F - Na	$4,0-0,9 = 3,1$	Ионная
$\text{HCl}$	Cl - H	$3,1-2,2 = 0,9$	Ковалентная полярная

Пример 2.2.2. Сера образует химические связи с калием, водородом и кислородом. Какие из связей наиболее, а какие наименее

полярны? Укажите, в сторону какого атома происходит смещение электронной плотности связи.

*Решение.* Находим разности относительных электроотрицательностей серы и элементов, образующих с нею химическую связь.

Связь	$\Delta\chi$	Молекула
S – K	$2,6 - 0,8 = 1,8$	$K_2S$
S – H	$2,6 - 2,2 = 0,4$	$H_2S$
O – S	$3,5 - 2,6 = 0,9$	$SO_2$

Чем больше по абсолютному значению разность относительных электроотрицательностей, тем более полярна связь. В данном примере наиболее полярной является связь “сера – калий” ( $\Delta\chi = 1,8$ ), а наименее полярной – связь “сера – водород” ( $\Delta\chi = 0,4$ ).

При образовании химической связи между атомами различных элементов общие электронные пары смещаются в сторону того элемента, электроотрицательность которого больше.

### 2.3. Степень окисления. Структурные формулы

**Степень окисления** – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что общие электронные пары его химических связей смещены в сторону более электроотрицательного элемента. Другими словами, степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения о том, что все связи ионные.

Степень окисления указывают над элементом арабскими цифрами, перед которыми указывают знак заряда.

Для определения степени окисления атома в молекуле следует руководствоваться следующими основными положениями:

степень окисления атомов в простых веществах равна 0;  
степень окисления щелочных металлов в их соединениях равна +1, металлов главной подгруппы II группы +2, алюминия +3, а фтора - 1;

степень окисления кислорода равна -2 во всех соединениях, кроме  $OF_2$  (степень окисления кислорода равна +2), а в пероксидах типа  $H_2O_2$ ,  $K_2O_2$  равна -1;

степень окисления водорода в соединениях с неметаллами равна +1, а в соединениях с металлами равна - 1;

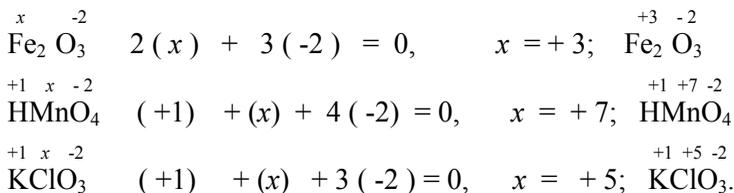
сумма степеней окисления всех атомов в электронейтральных молекулах равна 0, а в ионах – их заряду.

Наибольшее положительное значение степени окисления элемента, как правило, равно номеру группы, в которой расположен элемент. Низшая отрицательная степень окисления элемента равна разности между номером группы и числом 8.

Степень окисления элемента совпадает с валентностью, т.е. числом химических связей атома данного элемента в соединении, если все химические связи ковалентные полярные или ионные. Валентность отличается от степени окисления в соединениях с ковалентными неполярными связями.

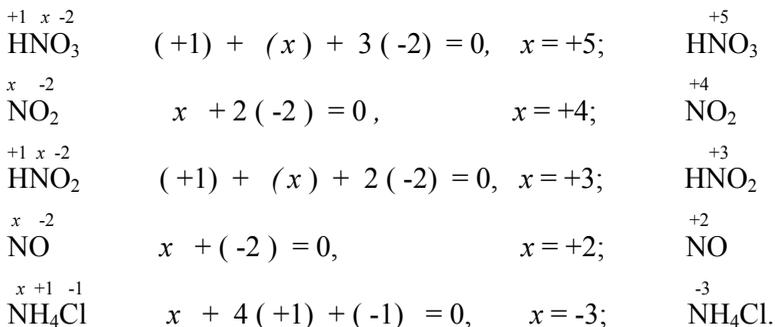
Пример 2.3.1. Определите степени окисления элементов в соединениях  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ .

*Решение:*



Пример 2.3.2. Определите степени окисления азота в соединениях  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

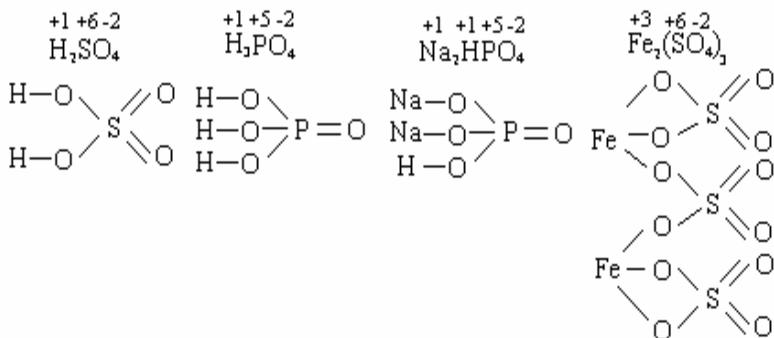
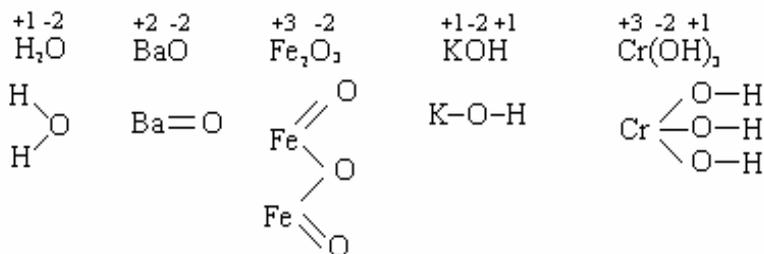
*Решение:*



Для упрощенного изображения строения молекул используют структурные формулы, в которых химические связи между атомами обозначают чертой (валентным штрихом). При построении структурных формул соединений слева располагают катионы, справа – анионы.

Пример 2.3.3. Составьте структурные формулы следующих соединений:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

*Решение:* Определяем степень окисления элементов, полагая, что все связи ковалентные полярные или ионные. Если расчетные степени окисления элементов не противоречат реально возможным значениям, то в этом случае степени окисления равны валентностям, т.е. числу химических связей элемента в данном соединении.

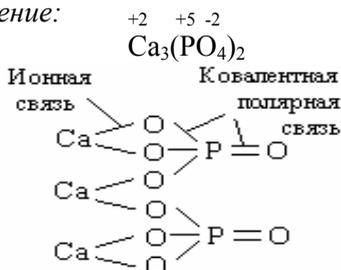


Пример 2.3.4. Составьте структурные формулы следующих соединений:  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ .



ем значений электроотрицательности определите тип химической связи между атомами.

Решение:



Для определения типа химической связи рассчитаем разность относительных электроотрицательностей атомов ( $\Delta \chi$ ).

Связь	$\Delta \chi$	Тип связи
O – Ca	$3,5 - 1,0 = 2,5$	Ионная
O – P	$3,5 - 2,1 = 1,4$	Ковалентная полярная

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое химическая связь?
2. Какие характеристики атомов могут быть использованы в качестве критериев металличности и неметалличности химических элементов?
3. Что такое электроотрицательность? Каким образом по значениям ЭО определяют тип связей между атомами в соединении?
4. Сопоставьте разность относительных электроотрицательностей в гидридах щелочных металлов от лития к цезию. Как меняется характер связи в этих соединениях?
5. Какая химическая связь называется ковалентной полярной?
6. Какую химическую связь называют ионной? Между атомами каких элементов она возникает?
7. Какие химические связи называются водородными, какова их прочность по сравнению со связями других типов?
8. Составьте структурные формулы следующих соединений:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Укажите степени окисления атомов и типы химической связи между ними.

9. Определите тип химической связи в молекулах  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{IBr}$  и укажите для каждой из них направление смещения электронной плотности связи. Расположите молекулы в ряд в порядке увеличения полярности связи.
10. Почему инертные газы в отличие от других газообразных веществ ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.) при обычных условиях существуют в виде атомов, а не молекул?

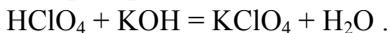
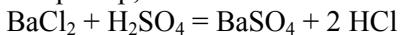
### 3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Химия – это наука о веществах, их свойствах и превращениях их друг в друга. Уравнение химической реакции – это запись с помощью химических формул и символов превращения исходных веществ (реагенты) в конечные (продукты реакции).

Все многообразие химических превращений может быть сведено к двум основным типам.

К первому из них относят реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагентов. Большинство реакций этого типа являются *обменными*. В них реагенты обмениваются составными частями.

Например,



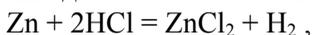
К этому же типу относят некоторые *реакции разложения*, в которых из одного вещества образуются два или несколько других:



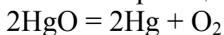
и *реакции соединения*, в которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое:



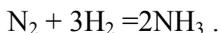
Ко второму типу относят реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, которые называют *окислительно-восстановительными (ОВР)*. Частными случаями ОВР являются реакции замещения, в которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества:



а также часть реакций разложения:



и реакций соединения:



*Состав химических соединений, изучаемых в данном курсе, подчиняется стехиометрическим законам.*

### 3.1. Законы стехиометрии

Составление уравнений химических реакций базируется на следующих стехиометрических законах.

1. **Закон сохранения массы вещества** (М.В. Ломоносов, 1748 – 1756, А. Лавуазье, 1774): *масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции.* Иными словами: *при химической реакции число атомов каждого элемента остается постоянным до и после реакции.*

2. **Закон постоянства состава** (Ж.–Л. Пруст, 1801): *всякое вещество молекулярного строения имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.*

Состав сложных веществ изображают с помощью химических формул, в которых атомы каждого элемента обозначают химическими знаками – символами, а их количество – индексами при этих символах.

Единицей измерения количества вещества является *моль*.

**Моль** – это такое количество вещества, которое содержит столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов и т.п.), сколько атомов содержится в 12 г изотопа  $^{12}\text{C}$ , а именно:  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Величина, равная  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , называется числом Авогадро ( $N_A$ ). Обычно количество вещества обозначают символом  $n$ , размерность – моль.

Формула  $\text{CuSO}_4$ , например, показывает, что это – сульфат меди: 1 моль его содержит 1 моль атомов меди, 1 моль атомов серы и 4 моля атомов кислорода.

Между массой ( $m$ ) и количеством вещества имеется простое соотношение:

$$n = m / M,$$

где  $m$  – масса вещества, г;  $M$  – молярная масса, г/моль.

Часто химические реакции проводят в растворах. *Раствор* – это гомогенная (однородная) система, состоящая из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. Важной характеристикой любого раствора является его состав.

**Концентрация** – это количественное содержание растворенного вещества в растворе. Она может быть выражена различными способами: безразмерными величинами (массовыми, мольными долями), размерными величинами (молярная концентрация и др).

**Массовая доля ( $\omega$ )** – это отношение массы растворенного вещества ( $m$ ) к массе всего раствора ( $m_p$ ). Может быть выражена в долях от единицы или в процентах:

$$\omega = m/m_p ; \quad \omega = m/m_p \cdot 100 \% .$$

Понятно, что  $m_p = V \cdot \rho$ , где  $V$  – объем раствора, мл,  $\rho$  – плотность раствора, г/мл. Поэтому

$$\omega = \frac{m \cdot 100 \%}{V \cdot \rho}$$

**Молярная концентрация ( $C$ , моль/л)** показывает количество растворенного вещества ( $n$ ), содержащееся в 1 л раствора. Она определяется следующим соотношением:

$$C = n/V \text{ или}$$

$$C = \frac{m}{M \cdot V} .$$

**Пример 3.1.1.** Рассчитайте массу KOH, необходимую для приготовления 25 мл раствора с молярной концентрацией  $C_{\text{KOH}} = 0,15$  моль/л.

*Решение:*  $C_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}} \cdot V_p}$ , отсюда

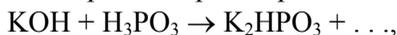
$$m_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}} \cdot V_p = 56 \cdot 0,15 \cdot 0,025 = 0,210 \text{ г.}$$

При составлении уравнения химической реакции первоначально записывают схему этой реакции, т.е. формулы исходных и конечных веществ, а затем уравнивают число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения, для чего перед формулами веществ расставляют *стехиометрические коэффициенты*, которые указывают на количества веществ, участвующих в реакции.

*Химические вещества вступают в реакцию и образуются в результате реакции в количествах, пропорциональных их стехиометрическим коэффициентам.*

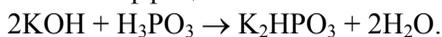
Следовательно, любое уравнение химической реакции позволяет проводить стехиометрические расчеты, т.е. определять массовые и объемные соотношения между реагирующими веществами.

Пример 3.1.2. Определить, какой объем раствора кислоты пойдет на титрование раствора щелочи по реакции



если  $C_{\text{KOH}} = 0,2$  моль/л;  $V_{\text{KOH}} = 10$  мл;  $C_{\text{H}_3\text{PO}_3} = 0,1$  мл.

*Решение.* Допишем уравнение реакции и расставим стехиометрические коэффициенты:



Соотношение количеств веществ, участвующих в реакции, равно отношению стехиометрических коэффициентов, т.е.  $n_{\text{KOH}} : n_{\text{H}_3\text{PO}_3} : n_{\text{K}_2\text{HPO}_3} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \nu_{\text{KOH}} : \nu_{\text{H}_3\text{PO}_3} : \nu_{\text{K}_2\text{HPO}_3} : \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 : 1 : 1 : 2$ .

В частности,  $n_{\text{KOH}} : n_{\text{H}_3\text{PO}_3} = 2 : 1$ .

Если реакция протекает в растворе, то количество вещества выражается через молярную концентрацию вещества в растворе и объем раствора:  $n = V \cdot C$ , отсюда

$$\frac{V_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}}}{V_{\text{H}_3\text{PO}_3} \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_3}} = \frac{2}{1}.$$

Следовательно,

$$V_{\text{H}_3\text{PO}_3} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}}}{2 \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_3}} = \frac{10 \cdot 0,2}{2 \cdot 0,1} = 10 \text{ мл}.$$

Определение стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях представляет собой более сложную задачу.

### 3.2. Окислительно-восстановительные реакции

**Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР)** называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов из-за смещения или полного перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

**Окислением** называют процесс отдачи электронов атомом, ионом или молекулой, а **восстановлением** – процесс присоединения электронов атомом, ионом или молекулой.

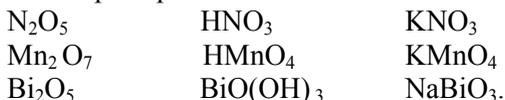
**Окислители** – атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, во время реакции они восстанавливаются.

Типичными окислителями являются:

простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью (p-элементы VI и VII групп, наиболее активны фтор, кислород, хлор);

соединения, в которых атомы имеют наивысшую положительную степень окисления (оксиды, соли, кислоты и т.п.).

Например:



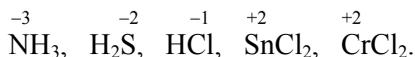
**Восстановители** – атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, во время реакции они окисляются.

Типичными восстановителями являются:

простые вещества, атомы которых обладают низкими значениями энергии ионизации и малой электроотрицательностью (щелочные и щелочно-земельные металлы, а также некоторые другие активные металлы);

соединения, в которых атомы имеют низкую степень окисления.

Например:



Атомы элементов в промежуточных степенях окисления проявляют окислительно-восстановительную двойственность. В зависимости от свойств элемента-сореагента они могут выступать как роли окислителя, так и восстановителя.

Окисление всегда сопровождается восстановлением, и наоборот, восстановление всегда связано с окислением, т.е. ОВР представляют собой единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления.

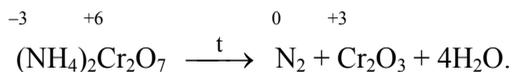
В зависимости от того, находятся ли атомы окислителя (акцептора электронов) и восстановителя (донора электронов) в одном или различных веществах, все ОВР можно разделить на три типа: **межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционирования.**

Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой разные вещества, называют **межмолекулярными**. Например, в реакции

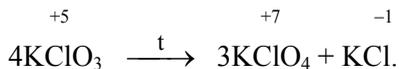
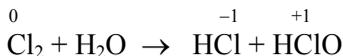


электроны от восстановителя – атома Cu переходят к окислителю – иону  $\text{Fe}^{3+}$ .

Если окислителями и восстановителями служат атомы или ионы одной и той же молекулы, то такие реакции называют **внутримолекулярными**. Например, реакции термического разложения



Реакции **диспропорционирования** протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Они характерны для соединений или простых веществ, отвечающих одной из промежуточных степеней окисления данного элемента:



Используются два метода составления уравнений ОВР – метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса.

**Метод электронного баланса** основан на сравнении степени окисления атомов в исходных и конечных веществах, при этом

число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем.

Для составления уравнения надо знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции. Последние определяют либо опытным путем, либо на основе известных свойств элементов.

Пример 3.2.1. Допишите уравнение ОВР



и расставьте коэффициенты с использованием метода электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

*Решение.* Определяем элементы, которые изменили степени окисления в результате реакции:



Изменилась степень окисления у атома азота: была +3, стала +5. Следовательно, в ходе реакции окисления атом азота отдал два электрона и выступил в роли восстановителя.

Окислителем в данных условиях может быть хром со степенью окисления +6, если восстановится. Действительно, у хрома имеет более низкая устойчивая степень окисления +3.

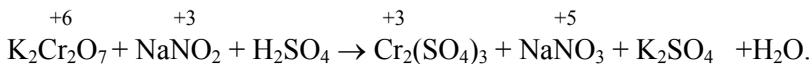
Определить возможность изменения степеней окисления элементов и формулы продуктов реакции помогут схемы окислительно-восстановительных взаимодействий, приведенные в приложении 8.

Составим электронные уравнения, которые отразят эти изменения степеней окисления:

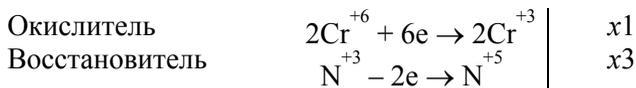


При составлении электронных уравнений следует брать столько атомов каждого элемента, сколько их содержится в молекуле реагирующих веществ.

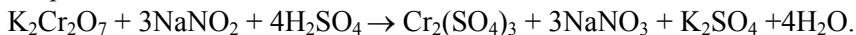
Допишем ОВР с учетом условий реакции. Так как реакция протекает в среде серной кислоты, то очевидно, что ионы хрома (3+) и ионы калия связываются с сульфат-ионами с образованием соответствующих солей, а ионы водорода и атомы кислорода из левой части уравнения образуют молекулу воды:



Составим уравнение электронного баланса, т.е. уравнием число отданных и принятых электронов, для чего найдем соответствующие стехиометрические коэффициенты при окислителе и восстановителе:

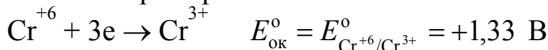


Расставим найденные множители в виде стехиометрических коэффициентов сначала перед молекулами окислителя и восстановителя, затем уравнием количества атомов других элементов, входящих в молекулы исходных веществ (натрия, калия, сульфат-ионов), и в последнюю очередь уравниваем число атомов водорода и кислорода:



*О направлении ОВР, протекающих в водных растворах при обычной температуре, можно судить по стандартным электродным потенциалам окислителя  $E^0_{\text{ок}}$  и восстановителя  $E^0_{\text{вос}}$ .*

В нашем примере:



Электродвижущая сила реакции  $E_{\text{ОВР}} = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}} = 0,39 \text{ В}$ .

Энергия Гиббса реакции и  $E_{\text{ОВР}}$  связаны между собой соотношением:

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{ОВР}} = -96500 \cdot nE^0_{\text{ОВР}} \text{ Дж},$$

где  $n$  – число молей электронов, участвующих в реакции;

$F = 96500 \text{ Кл}$  – число Фарадея.

Следовательно,  $\Delta G^0 = -96500 \cdot 6 \cdot 0,39 = -225810 \text{ Дж}$ .

ОВР идет в прямом направлении, если  $\Delta G^0 < 0$ , а  $E^0_{\text{ОВР}} > 0$ .

### 3.3. Ионно-молекулярные уравнения химических реакций

Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Уравнения таких реакций принято записывать в ионно-молекулярном виде. Для того чтобы ионно-молекулярные уравнения правильно отражали механизм процесса, необходимо придерживаться следующей формы их записи:

1. Малорастворимые, малодиссоциирующие, газообразные вещества и оксиды записывают в виде молекул.

2. Растворимые сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов.

3. Сумма электрических зарядов ионов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

Знаки  $\downarrow$  и  $\uparrow$ , стоящие после формулы вещества, обозначают, что это вещество удаляется из сферы реакции в виде осадка ( $\downarrow$ ) или газа ( $\uparrow$ ).

В водных растворах к сильным хорошо растворимым электролитам относят следующие соединения.

1. Сильные кислоты:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т.д.

2. Сильные основания, т.е. гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и другие.

3. Все хорошо растворимые в воде средние соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$  и др.).

Кислые ( $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHS}$  и др.) и основные ( $\text{ZnOHCl}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ,  $\text{CrOHSO}_4$  и др.) соли диссоциируют в водных растворах по первой ступени как сильные электролиты. В ионно-молекулярных уравнениях кислые и основные соли записываются в виде ионов, которые образуются в результате диссоциации по первой ступени.

*Как слабые электролиты в водных растворах ведут себя следующие соединения:*

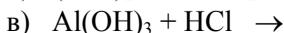
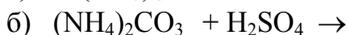
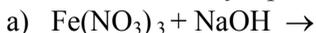
1. Слабые органические кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HCOOH}$  и др.), а также неорганические ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и др.).

2. Все малорастворимые в воде основания ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и др.), а также хорошо растворимый  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

3. К слабым электролитам относится  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

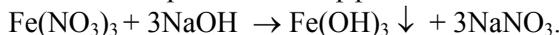
Малорастворимые соли хотя и относятся к сильным электролитам, так как их растворимая часть полностью диссоциирована, однако в ионных уравнениях записывают в молекулярной форме. Из-за малой растворимости концентрация ионов в растворе ничтожна и ионной формой этих соединений можно пренебречь по сравнению с молекулярной.

Пример 3.3.1. Допишите уравнения реакций, протекающих в водных растворах. Расставьте коэффициенты и запишите уравнения в ионно-молекулярной форме:

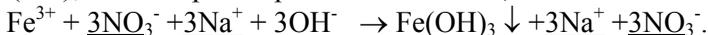


*Решение.* Методику составления ионно-молекулярных уравнений подробно разберем на уравнении а).

1. Составляем уравнение реакции в молекулярной форме и расставляем стехиометрические коэффициенты:

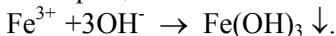


2. Перепишем уравнение в полной ионно-молекулярной форме, учитывая, что  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaNO}_3$  являются сильными электролитами и в водном растворе полностью диссоциируют на ионы, а  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  - малорастворимое соединение, выпадающее в осадок:



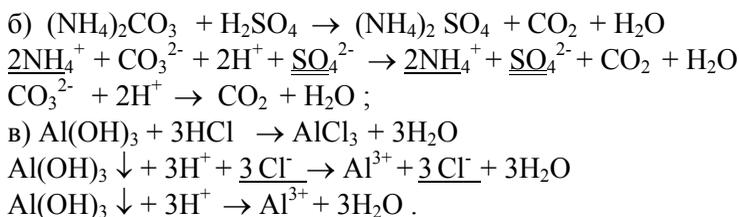
При составлении ионно-молекулярного уравнения следует использовать таблицу растворимости (табл. 3 приложения).

3. Исключаем из обеих частей уравнения одинаковые количества одноименных ионов (они подчкнуты) и записываем уравнение в сокращенной ионно-молекулярной форме:



Как видно из этого уравнения, сущность реакции сводится к взаимодействию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{OH}^-$ , в результате которого образуется осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ .

Используя рассмотренную методику в последующих примерах, получаем:



### Вопросы для самоконтроля

1. Какая информация содержится в формулах химических соединений?
2. Приведите основные типы химических реакций.
3. Какие способы выражения концентраций используются на практике?
4. Перечислите основные законы стехиометрии.
5. Какие реакции относят к окислительно-восстановительным?
6. Какие вещества проявляют окислительно-восстановительные свойства?
7. Перечислите основные принципы составления ионно-молекулярных уравнений.
8. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:
  - а) карбонат натрия + хлороводородная кислота;
  - б) нитрат свинца + йодид калия;
  - в) гидроксид меди (II) + серная кислота;
  - г) сульфат калия + хлорид бария.
9. Составьте в молекулярной форме уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:
  - а)  $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_2$
  - б)  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$
  - в)  $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$
  - г)  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

## 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

### 4.1. Основные понятия

Термодинамика изучает взаимные превращения различных видов энергии. Химическая термодинамика - превращения химической энергии в теплоту и различные виды работы (электрическую, механическую и пр.).

Теплота является формой передачи энергии путем столкновений молекул соприкасающихся тел, т. е. это неупорядоченная форма передачи энергии хаотически двигающимися частицами. Она не связана с переносом вещества и осуществляется за счет разницы в температурах соприкасающихся тел. Работа обусловлена взаимодействием системы с внешней средой и связана с преодолением внешних сил. В отличие от теплоты работа является упорядоченной формой передачи энергии. В термодинамике положительной считают теплоту, полученную системой от окружающей среды, и работу, произведенную системой против внешних сил.

Термодинамика рассматривает только макроскопические системы, но не системы с малым числом молекул. На основе сопоставления макроскопических свойств системы (температуры, давления, концентрации и т.п.) в начальном и конечном состоянии термодинамика количественно описывает процессы, происходящие в системе, не изучая механизма и скорости протекания процесса.

Термодинамика основана на четырех постулатах (нулевом<sup>1</sup>, первом, втором и третьем законе термодинамики); используя их, выводят закономерности, связывающие различные макроскопические свойства веществ, и устанавливают принципиальную возможность протекания интересующих процессов.

---

<sup>1</sup> Нулевой закон формулируется так: если каждая из двух систем находится в тепловом равновесии с третьей системой, то они находятся в тепловом равновесии друг с другом. Этот закон был сформулирован уже после первого, второго и третьего законов (в 1931 г.), однако по смыслу должен предшествовать первому, поэтому он и получил название нулевого.

## 4.2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики – это закон сохранения и превращения энергии. Он был сформулирован в середине XIX в. независимо друг от друга Д. Джоулем и Р. Майером, рассматривавшими только механическую работу, и расширен Г. Гельмгольцем на другие виды работ. В соответствии с первым законом термодинамики *в любом процессе теплота, сообщенная системе, расходуется на приращение внутренней энергии<sup>2</sup> и совершение работы.*

Аналитическим выражением первого закона (первого начала) термодинамики является следующее уравнение:

$$Q = \Delta U + A, \quad (4.1)$$

где  $Q$  – теплота,  $\Delta U$  – приращение внутренней энергии,  $A$  – работа. Для бесконечно малого изменения состояния системы первый закон термодинамики записывают в дифференциальном виде:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (4.2)$$

где символы  $d$  и  $\delta$  означают соответственно бесконечно малые приращения функций, не зависящих от пути процесса (функций состояния) и зависящих от пути процесса (функций процесса).

Работу можно разделить на работу расширения и все остальные виды работ, называемые в термодинамике *полезной работой*. В этом случае уравнение первого закона принимает вид:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta A', \quad (4.3)$$

где  $p$  – давление,  $V$  – объем,  $\delta A'$  – полезная работа.

## 4.3. Термохимия

Если рассматриваемые процессы являются химическими реакциями, то изучением теплот таких процессов занимается *термохимия*. Выделение или поглощение теплоты в результате химической реакции происходит из-за того, что химические превращения связаны с изменением внутренней энергии, обусловленным различием

---

<sup>2</sup> *Внутренняя энергия* – это полная энергия системы, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий всех входящих в систему частиц, но не включает потенциальную энергию положения системы в пространстве и кинетическую энергию движения системы как целого.

внутренних энергий продуктов реакции и исходных веществ. Теплота реакций имеет значительную величину и может составлять сотни кДж/моль. В отличие от термодинамической системы в термохимической положительной считается теплота, выделяемая системой. Для устранения ошибок при термохимическом обозначении теплоты над ее символом проводят черту ( $\bar{Q}$ ).

Теплота является функцией процесса, т. е. ее величина зависит от того, каким образом система переходит из начального состояния в конечное. Однако если наложить на систему некоторые ограничения, то теплота может приобрести свойства функции состояния. Такими ограничениями являются следующие:

- 1) полезная работа системой не совершается ( $\delta A' = 0$ );
- 2) давление или объем являются постоянными.

Помимо первых двух условий, благодаря которым теплота приобретает свойства функции состояния, для удобства сопоставления теплот различных процессов вводят еще одно условие:

- 3) температура исходных веществ и продуктов одинакова.

Если реакция протекает при соблюдении этих условий, то теплота, выделяемая или поглощаемая в результате реакции, называется *тепловым эффектом*. Тепловой эффект при  $p = \text{const}$  обозначается как  $Q_p$ , а при  $V = \text{const}$  – как  $Q_V$ , причем

$$\delta Q_p = dU + pdV = dU + dpV = d(U + pV) = dH, \quad (4.4)$$

где  $H$  – величина, называемая энтальпией и равная сумме  $U$  и  $pV$ ;

$$\delta Q_V = dU + pdV = dU. \quad (4.5)$$

Таким образом, из первого закона термодинамики применительно к химическим процессам следует основной закон термохимии, *закон Гесса: тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от промежуточных стадий реакции*. Сам этот закон был сформулирован в 1840 г. (до первого закона термодинамики) и установлен опытным путем.

#### 4.4. Термохимические расчеты

Практическое значение закона Гесса состоит, прежде всего, в том, что с его помощью можно вычислить неизвестную теплоту процесса, а не определять ее экспериментально. Это особенно важно для тех процессов, которые «в чистом виде», т. е. без побочных процессов, провести нельзя, что делает невозможным непосредственное измерение их теплот. Более того, применение закона Гесса позволяет определить теплоты даже гипотетических процессов, в принципе не реализуемых на практике, величины которых часто полезны для практики.

Так, из закона Гесса следует, что тепловой эффект процесса равен алгебраической сумме энтальпий (при  $p=\text{const}$ ) или внутренних энергий (при  $V=\text{const}$ ) реагентов:

$$Q_p = \Delta H = \sum v_i H_i - \sum v_j H_j \quad (4.6a)$$

$$Q_V = \Delta U = \sum v_i U_i - \sum v_j U_j, \quad (4.6b)$$

где индексы  $i$  и  $j$  относятся соответственно к продуктам и исходным веществам, а  $v$  – стехиометрические коэффициенты при веществах. Однако абсолютные значения внутренних энергий и энтальпий веществ неизвестны. Расчет тепловых эффектов химических реакций становится возможным, если вместо абсолютных значений использовать величины тепловых эффектов образования веществ. *Тепловым эффектом образования называется тепловой эффект процесса получения одного моля данного вещества из соответствующих количеств простых веществ, находящихся в устойчивых модификациях.* Можно показать, что

$$Q_p = \Delta H = \sum v_i H_i - \sum v_j H_j = \sum v_i \Delta H_{\text{обр},i} - \sum v_j \Delta H_{\text{обр},j} \quad (4.7a)$$

$$Q_V = \Delta U = \sum v_i U_i - \sum v_j U_j = \sum v_i \Delta U_{\text{обр},i} - \sum v_j \Delta U_{\text{обр},j}, \quad (4.7b)$$

где  $\Delta H_{\text{обр}}$  и  $\Delta U_{\text{обр}}$  – соответственно энтальпии или внутренние энергии образования веществ.

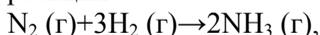
В соответствии с определением, энтальпия образования  $\text{NaHCO}_3$  будет равна изменению энтальпии в результате реакции

$$\text{Na (тв)} + 1/2\text{H}_2 (\text{г}) + \text{C (графит)} + 3/2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NaHCO}_3 (\text{тв}).$$

Эта реакция является неосуществимой и экспериментально определить ее теплоту, в принципе, невозможно, однако она может быть вычислена с использованием закона Гесса по теплотам других реально протекающих реакций с участием этих веществ<sup>3</sup>.

Поскольку теплоты образования зависят от различных факторов, в справочниках приводят значения этих величин, соответствующие стандартным условиям. К ним относятся давление 1 атм, температура 298,15 К и концентрация 1 моль/л. Для обозначения стандартных величин вводят верхний индекс «°» и нижний индекс «298», например, стандартная энтальпия образования обозначается как  $\Delta H^\circ_{298}$ . Расчет теплот образования в нестандартных условиях в данном курсе не рассматривается.

Пример 4.4.1. С использованием справочных данных рассчитайте тепловой эффект реакции



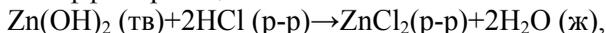
протекающей в стандартных условиях.

*Решение:*

$$\Delta H^\circ_{298} = 2\Delta H^\circ_{\text{обр},298}(\text{NH}_3(\text{г})) - \Delta H^\circ_{\text{обр},298}(\text{N}_2(\text{г})) - 3\Delta H^\circ_{\text{обр},298}(\text{H}_2(\text{г})) = 2 \cdot (-45,94) - 0 - 3 \cdot 0 = -91,88 \text{ кДж}.$$

Так как значения теплового эффекта получены в термодинамической системе, знак «-» указывает на то, что тепло в результате реакции выделяется, т. е. реакция является экзотермической.

Пример 4.4.2. С использованием справочных данных рассчитайте тепловой эффект реакции

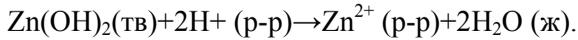


протекающей в стандартных условиях.

*Решение.* В водных растворах вещества, относящиеся к сильным электролитам, полностью диссоциируют на ионы. Сумма энергий катиона и аниона в водном растворе не равна энергии индивидуального вещества, образованного из этих ионов, поэтому прежде чем рассчитывать тепловой эффект реакции, протекающей в водном растворе, необходимо записать ее уравнение в ионном виде:

---

<sup>3</sup> Расчет энтальпий образования веществ по величинам теплот реально протекающих процессов выходит за рамки данного курса.



Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \Delta H_{\text{обр},298}^\circ(\text{Zn}^{2+}) + 2\Delta H_{\text{обр},298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \\ &- \Delta H_{\text{обр},298}^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{тв})) - 2\Delta H_{\text{обр},298}^\circ(\text{H}^+) = \\ &= -153,64 + 2 \cdot (-285,83) - (-645,43) - 2 \cdot 0 = -79,87 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Аналогично примеру 4.4.1 данная реакция протекает с выделением тепла, т. е. является экзотермической.

## 4.5. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики запрещает протекание процессов, сопровождающихся возникновением энергии из ничего или исчезновением энергии. Однако выполнение первого закона еще не означает, что соответствующий процесс будет самопроизвольно протекать в реальных условиях. Ответ на вопрос о том, какие из удовлетворяющих первому закону процессов могут протекать самопроизвольно, дает второй закон термодинамики.

Исторически второй закон термодинамики первоначально был сформулирован применительно к работе тепловых машин, в которых осуществляется циклический процесс превращения теплоты в работу. Так, в соответствии с постулатом Клаузиуса, *теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему*.

Для математической формулировки второго закона необходимо было найти такую функцию состояния, изменение которой для самопроизвольных и несамопроизвольных процессов имело бы различное значение, и которая представляла бы собой комбинацию теплоты ( $Q$ ) и температуры ( $T$ ), т. е. величин, фигурирующих в постулате Клаузиуса. Такая функция была введена в 1865 г. и названа энтропией ( $S$ ):

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (4.8)$$

где  $Q_{\text{обр}}$  – теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате перехода системы из начального состояния в конечное при условии, что процесс является обратимым.

В изолированной системе<sup>4</sup> самопроизвольно протекают только те процессы, в которых энтропия системы увеличивается:

$$dS > 0. \quad (4.9)$$

Если система не является изолированной, то по изменению энтропии в ней судить о возможности процесса нельзя. В этом случае следует подсчитывать изменение энтропии не только в самой системе, но и в других системах, обменивающихся с ней энергией. Если суммарное изменение энтропии окажется положительным, то соответствующий процесс возможен. То есть, включение в рассмотрение всех систем, принимающих участие в теплообмене, позволяет анализировать любые системы с использованием величин энтропии.

#### 4.6. Энтропия и третий закон термодинамики. Физический смысл энтропии

Статистическая термодинамика связывает величину энтропии с термодинамической вероятностью, т. е. с числом микросостояний ( $w$ ), которыми может быть осуществлено данное макросостояние системы:

$$S = R \ln w. \quad (4.10)$$

Чем большим числом микросостояний может быть задано данное состояние, тем большей неупорядоченностью оно характеризуется. Таким образом, энтропию можно трактовать как меру неупорядоченности системы.

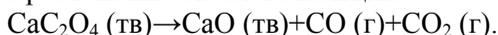
В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения. Эта возможность вытекает из постулата Планка, сформулированного в 1911 г. и называемого третьим законом термодинамики: *энтропия идеального кристалла при температуре 0 К равна нулю*. В этом случае все атомы занимают положения в узлах кристаллической решетки, что соответствует минимуму энергии, причем это состояние является единственным, а, следовательно,  $w=1$  и  $S=0$ .

---

<sup>4</sup> Изолированными называются системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Энтропия реальных кристаллов индивидуальных веществ даже при 0 К не равна нулю, но и для них она крайне мала, поэтому можно, не внося существенной ошибки, определять абсолютные значения энтропии, используя уравнение (4.8), по величинам приведенных теплот переходов веществ из состояния реального кристалла при температуре, стремящейся к 0 К, в данное состояние.

Из уравнения (4.10) следует, что энтропия системы будет увеличиваться с ростом температуры. При прочих равных условиях она возрастает при переходе от твердого состояния, в котором реализуется дальний порядок, к жидкому, имеющему ближний порядок, и тем более к газообразному. Так как энтропия газов значительно превосходит энтропию жидких и твердых тел, при реакциях, сопровождающихся увеличением числа молей газообразных веществ, энтропия увеличивается. Примером такой реакции является термическое разложение оксалата кальция:



Среди твердых веществ наибольшей энтропией характеризуются вещества с наименьшей твердостью, так как у них вследствие низкого межатомного взаимодействия концентрация дефектов кристаллов оказывается наибольшей.

Расчет изменения энтропии в результате химической реакции проводят, используя приведенные в справочниках абсолютные значения энтропий реагирующих веществ:

$$\Delta S = \sum v_i S_i - \sum v_j S_j . \quad (4.11)$$

Так же как и в случае энтальпии, при расчете изменения энтропии в реакциях, протекающих в водных растворах, предварительно следует записать уравнение в ионном виде и использовать для расчета энтропии соответствующих ионов.

## 4.7. Энергия Гиббса

В принципе, вопрос о возможности протекания процесса в любой системе можно решить, используя в качестве критерия величину энтропии, однако при этом нужно рассмотреть изменения во всех энергетически взаимодействующих системах. Безусловно, удобнее было бы найти функцию, позволяющую исключить из рассмотрения те системы, роль которых сводится только к участию в

теплообмене. Это возможно, если объединить уравнения первого и второго закона термодинамики, выразив теплоту обратимого процесса в законе сохранения энергии через энтропию:

$$TdS = dU + pdV + \delta A'_{\text{обр}}. \quad (4.12)$$

Если наложить ограничения, что система находится в изобарно-изотермических условиях и не совершает полезной работы, то процесс в ней возможен при условии, что

$$d(U + pV - TS) = d(H - TS) < 0.$$

Величина  $(H - TS)$  называется *энергией Гиббса* и обозначается буквой  $G$ . Таким образом, *в изобарно-изотермических условиях для систем, не совершающих полезной работы, возможно самопроизвольное протекание тех процессов, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса:*

$$dG < 0. \quad (4.13)$$

Как правило, перечисленные ограничения имеют место при проведении химических реакций, анализ возможности протекания которых проводят по знаку  $\Delta G^5$ . Так, при  $\Delta G < 0$  идет прямая реакция, при  $\Delta G > 0$  – обратная, а при  $\Delta G = 0$  система находится в равновесии.

Если процесс совершается самопроизвольно, то в результате высвобождения при его протекании энергии система может совершать работу. В изобарно-изотермических условиях максимальная полезная работа, которая может быть совершена при переходе системы из начального в конечное состояние, с точностью до знака совпадает с величиной  $\Delta G$ :

$$\Delta G_{p,T} = -A'_{\text{обр}} = -A_{\text{max}}. \quad (4.14)$$

Вследствие этого энергию Гиббса называют также свободной энергией, т. е. такой энергией, которая, в отличие от связанной, может быть превращена в работу.

Энергия Гиббса включает энтальпию, абсолютное значение которой неизвестно, поэтому абсолютное значение энергии Гиббса определить нельзя. В справочниках обычно приводят стандартные значения  $\Delta G^{\circ}_{\text{обр},298}$ , т. е. *изменение энергии Гиббса при образовании*

<sup>5</sup> Системы, находящиеся в условиях, отличных от перечисленных выше, анализируют, используя другие функции, рассмотрение которых выходит за рамки данного курса.

1 моля вещества (простого, сложного и ионов в водных растворах) из соответствующих количеств простых веществ, находящихся в устойчивых модификациях при давлении 1 атм и температуре 298,15 К. Для устойчивых модификаций простых веществ при стандартных условиях эта величина (так же как и энтальпия образования) равна нулю.

Рассчитать изменение энергии Гиббса в результате химической реакции можно либо по энергиям Гиббса образования реагирующих веществ, либо по соответствующим изменениям энтальпии и энтропии:

$$\Delta G = \sum v_i \Delta G_{\text{обр},i} - \sum v_j \Delta G_{\text{обр},j} \quad (4.15)$$

или

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.16)$$

По знаку величины изменения энергии Гиббса, рассчитанной по справочным данным, можно судить о возможности протекания реакции только в стандартных условиях. При отклонении концентрации, температуры или давления от стандартных значений величина  $\Delta G$  изменится. Однако в большинстве случаев изменение  $\Delta G$  под влиянием перечисленных факторов не превышает 40 кДж/моль. Таким образом, если величина изменения энергии Гиббса в стандартных условиях ( $\Delta G_{\text{обр},298}^\circ$ ) превышает +40 кДж/моль, то и в нестандартных условиях эта величина обязательно будет положительной, а значит протекание такой реакции в прямом направлении невозможно ни при каких условиях. Аналогично, если  $\Delta G_{\text{обр},298}^\circ < -40$  кДж/моль, такая реакция возможна в любых условиях. Наконец, если  $\Delta G_{\text{обр},298}^\circ$  попадает в интервал от -40 до +40 кДж/моль, то, изменив условия, можно добиться протекания реакции как в прямом, так и в обратном направлении. Такие реакции называются *обратимыми*.

#### 4.8. Примеры расчета изменения энергии Гиббса в химических реакциях

Пример 4.8.1. Определите изменение энергии Гиббса в реакции  $\text{Zn(OH)}_2 (\text{тв}) + 2\text{HCl} (\text{р-р}) \rightarrow \text{ZnCl}_2 (\text{р-р}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$  и сделайте вывод о возможности ее протекания.

*Решение.* Так как реакция протекает в водном растворе, прежде чем определять  $\Delta G_{298}^\circ$ , следует написать уравнение реакции в ионо-молекулярном виде (см. пример 4.4.2).  $\Delta G_{298}^\circ$  для реакции можно определить двумя способами.

*Способ 1*

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^\circ &= \Delta G_{\text{обр},298}^\circ (\text{Zn}^{2+}) + 2\Delta G_{\text{обр},298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{ж})) - \\ &- \Delta G_{\text{обр},298}^\circ (\text{Zn(OH)}_2 (\text{тв})) - 2\Delta G_{\text{обр},298}^\circ (\text{H}^+) = \\ &= -147,16 + 2 \cdot (-237,23) - (-555,92) - 2 \cdot 0 = -65,7 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

*Способ 2*

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298\Delta S_{298}^\circ, \\ \Delta H_{298}^\circ &= -79,87 \text{ кДж} \quad (\text{см. пример 4.4.2}), \\ \Delta S_{298}^\circ &= S_{298}^\circ (\text{Zn}^{2+}) + 2S_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{ж})) - S_{298}^\circ (\text{Zn(OH)}_2 (\text{тв})) - 2S_{298}^\circ (\text{H}^+) = \\ &= -110,62 + 2 \cdot 69,95 - 76,99 - 2 \cdot 0 = -47,71 \text{ Дж/К}, \\ \Delta G_{298}^\circ &= -79,87 - 298(-47,71 \cdot 10^{-3}) = -65,7 \text{ кДж} .^6 \\ \Delta G_{298}^\circ &= -65,7 < -40 \text{ кДж}, \text{ следовательно, реакция при любых условиях, в которых существуют данные вещества, протекает в прямом направлении.}\end{aligned}$$

Пример 4.8.2. Определите изменение энергии Гиббса в реакции  $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{г})$  при стандартной температуре и при температуре 1000 °С и сделайте вывод о возможности ее протекания.

*Решение.* При стандартной температуре

---

<sup>6</sup> Так как приведенная в справочнике величина  $\Delta H$  имеет размерность кДж/моль, а  $\Delta S$  – Дж/моль·К, перед вычислением  $\Delta G$  следует привести их к одной системе единиц, например, уменьшить величину  $\Delta S$  в 1000 раз.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298\Delta S_{298}^{\circ},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -91,88 \text{ кДж (см. пример 4.4.1),}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= 2S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})) - S_{298}^{\circ}(\text{N}_2(\text{г})) - 3S_{298}^{\circ}(\text{H}_2(\text{г})) = \\ &= 2 \cdot 192,66 - 191,50 - 3 \cdot 130,52 = -197,74 \text{ Дж/К,} \end{aligned}$$

откуда  $\Delta G_{298}^{\circ} = -91,88 - 298(-197,74 \cdot 10^{-3}) = -32,95 \text{ кДж}$  и, следовательно, в стандартных условиях возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Обычно для систем, в которых при изменении температуры фазовые переходы отсутствуют, изменения энтальпии и энтропии в химической реакции слабо зависят от температуры, поэтому при расчете изменения энергии Гиббса в нестандартных условиях можно использовать стандартные значения изменения энтропии и энтальпии. Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - (1000 + 273)\Delta S_{298}^{\circ} = \\ &= -91,88 - 1273(-197,74 \cdot 10^{-3}) = 159,84 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

следовательно, при температуре 1000 °С возможно самопроизвольное протекание реакции в обратном направлении.

Пример 4.8.3. Рассчитайте температуру разложения карбоната кальция.

*Решение.* Карбонат кальция подвергается термическому разложению в соответствии с уравнением



В зависимости от температуры этот процесс может идти как в прямом, так и в обратном направлении. Температурой разложения называется та температура, при которой исходные вещества и продукты будут находиться в равновесии, т. е. температура, при которой  $\Delta G_T^{\circ} = 0$ .

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ},$$

$$\text{откуда } \Delta G_T^{\circ} = 0 \text{ при } T \approx \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}}.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{CaO(тв)}) + \Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г})) - \\ &- \Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{CaCO}_3(\text{тв})) = \\ &= -635,09 - 393,51 - (-1206,83) = 178,23 \text{ кДж.} \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ}(\text{CaO(тв)}) + S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г})) - S_{298}^{\circ}(\text{CaCO}_3(\text{тв})) = \\ &= 38,07 + 213,66 - 91,71 = 159,96 \text{ Дж/К,} \\ \text{следовательно, } T &\approx \frac{178,23}{159,96 \cdot 10^{-3}} = 1114 \text{ К} = 841 \text{ }^{\circ}\text{C.} \end{aligned}$$

### Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте первый закон термодинамики.
2. Сформулируйте закон Гесса.
3. Что называется тепловым эффектом процесса?
4. Что такое теплота образования вещества?
5. Какие условия называются стандартными?
6. Какие знаки имеет теплота экзо- и эндотермической реакции в термодинамической системе?
7. Сформулируйте второй закон термодинамики.
8. Какие процессы протекают самопроизвольно в изолированных системах?
9. Каков физический смысл энтропии? От каких факторов зависит ее величина?
10. Что является критерием возможности протекания процесса в изобарно-изотермических условиях?
11. Почему энергию Гиббса называют свободной энергией?
12. Как рассчитывают изменение энергии Гиббса в результате химической реакции?
13. Как рассчитывают температуру разложения вещества?

## 5. ХИМИЧЕСКИЕ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Для практической реализации химических превращений необходимы сведения о скоростях реакций, а также составе равновесных реакционных смесей.

### 5.1. Химическая кинетика

Все природные и технические химические процессы идут с той или иной скоростью. Скорость химической реакции ( $v$ ) зависит от строения молекул реагирующих веществ, их концентрации, температуры, свойств среды, присутствия катализаторов, а также ряда других факторов. Зависимости скорости реакции от концентрации реагентов выражают с помощью *закона действующих масс (ЗДМ)*. Для реакции



ЗДМ в кинетике химических реакций записывают в виде:

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}, \quad (5.2)$$

где  $C$  – текущая концентрация соответствующего компонента;  $k$  – константа скорости реакции.

Показатели степени  $n_A$ ,  $n_B$ , которые определяют по экспериментальным данным, могут принимать целые или дробные положительные значения, а также быть равными нулю. Они называются *частными порядками* реакции по компонентам А или В. *Общий порядок реакции* равен сумме частных порядков:  $n = n_A + n_B$ .

Порядок реакции является чисто эмпирической величиной. Следовательно, кинетическое уравнение для каждой химической реакции необходимо определять экспериментально. Его нельзя предсказать по виду химического уравнения. Это обусловлено тем, что чаще всего механизм реакции, зависящий от условий ее проведения, неизвестен. Исключение составляют элементарные, простые по механизму, реакции, протекающие в одну стадию. Для простой реакции частные порядки  $n_A$  и  $n_B$  совпадают со стехиометрическими коэффициентами  $v_A$  и  $v_B$  реакции, а ЗДМ записывается в форме

$$v = k C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}. \quad (5.3)$$

Уравнения скорости (5.2) и (5.3) позволяют вычислить концентрации исходных веществ или продуктов в любой момент времени, а также время, необходимое для определенной степени превращения реагентов.

Химическое превращение происходит тогда, когда возникают условия для перераспределения электронной плотности между столкнувшимися частицами. Этот процесс требует затраты энергии и протекает во времени. Мгновенных процессов в природе вообще не существует. Реакционно-способную систему можно охарактеризовать тремя последовательными состояниями:

начальное  $\rightarrow$  переходное  $\rightarrow$  конечное  
(реагенты) (активированный комплекс) (продукты реакции)

Переходное состояние системы отвечает образованию *активированного комплекса*. В активированном комплексе как бы объединяются полуразрушенные молекулы исходных веществ и полуобразовавшиеся молекулы продуктов. Образование активированного комплекса требует затраты энергии. Вероятность того, что при столкновении двух молекул образуется активированный комплекс и произойдет реакция, зависит от энергии сталкивающихся частиц. Реагируют только те молекулы, энергия которых для этого достаточна. Такие молекулы называют *активными*. Энергию, необходимую для перехода веществ в состояние активированного комплекса, называют *энергией активации* ( $E_a$ ). Однако для того чтобы началась перестройка связей, сталкивающиеся молекулы должны иметь не только достаточную энергию, но и определенную взаимную ориентацию. Зависимость скорости химической реакции от энергии активации и от взаимной ориентации выражается уравнением С. Аррениуса:

$$k = p \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.4)$$

где  $p$  – стерический фактор или фактор вероятности;  $Z$  – общее число столкновений реагирующих частиц в  $1 \text{ см}^3$  в секунду;  $A$  – предэкспоненциальный множитель или фактор частоты.

Энергетические барьеры ограничивают протекание реакций. Так, дерево, бумага и уголь способны окисляться и гореть в воздухе. Причина, по которой они не загораются сами собой в обычных условиях (при невысоких температурах), заключается в значительной энергии активации соответствующих реакций.

В зависимости от механизма все реакции можно разделить на элементарные, протекающие по простейшему одностадийному механизму, и сложные реакции.

Количество частиц, одновременно участвующих в одном элементарном акте химического превращения, называют **молекулярностью реакции**. Одностадийные реакции классифицируются как *мономолекулярные* (участвует только одна молекула), *бимолекулярные* (реакция осуществляется за счет столкновения двух молекул) и *тримолекулярные* (реакция осуществляется за счет одновременного столкновения трех молекул). Четырехмолекулярные (и более) реакции неизвестны, так как вероятность одновременного столкновения такого количества молекул, приводящего к химическому превращению, ничтожна.

Пример 5.1.1. Для простой реакции



определите, используя ЗДМ, во сколько раз изменится скорость реакции при сжатии смеси в два раза. Укажите молекулярность, частные и общий порядки реакции.

*Решение.* Запишем выражение для скорости реакции согласно (5.3):

$$v_1 = kC_{\text{O}_2} C_{\text{NO}}^2,$$

где  $C_{\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{NO}}$  – исходные молярные концентрации компонентов.

При сжатии смеси в 2 раза концентрация всех компонентов увеличится в два раза и

$$v_2 = kC_{\text{O}_2} C_{\text{NO}}^2 = k(2C_{\text{O}_2})(2C_{\text{NO}})^2 = 8kC_{\text{O}_2} C_{\text{NO}}^2 = 8v_1,$$

т.е. скорость реакции увеличится в 8 раз.

Молекулярность и общий порядок этой реакции равны трем, а частные порядки:  $n_{\text{O}_2} = 1$  и  $n_{\text{NO}} = 2$ .

Пример 5.1.2. Для простой реакции



определите, во сколько раз изменится скорость реакции при уменьшении концентрации HI в три раза.

*Решение.* Выражение для скорости реакции согласно (5.3) будет иметь вид

$$v_1 = k C_{\text{HI}}^2.$$

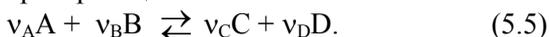
При уменьшении концентрации HI в три раза выражение для скорости реакции будет иметь вид

$$v_2 = k (1/3 C_{HI})^2 = v_1 / 9,$$

и скорость реакции уменьшится в 9 раз. Молекулярность и общий порядок этой реакции равны двум.

## 5.2. Химическое равновесие

Для обратимых реакций характерно состояние *химического равновесия*. В состоянии равновесия скорость образования продуктов реакции равна скорости образования исходных реагентов. Рассмотрим реакцию:



При записи обратимых реакций вместо знака равенства часто пользуются противоположно направленными стрелками. Для скоростей прямой и обратной реакций можно записать выражения:

$$v_1 = k_1 C_A^{v_A} C_B^{v_B}, \quad (5.6)$$

$$v_2 = k_2 C_C^{v_C} C_D^{v_D}, \quad (5.7)$$

где  $C$  – текущая концентрация соответствующего компонента.

В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется подвижным или динамическим. Действие обеих реакций взаимно компенсируется. Следовательно, в реагирующей смеси не происходит видимых изменений: концентрации всех веществ (как исходных, так и образующихся) остаются строго постоянными. Концентрации, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными. Обычно они обозначаются формулами реагирующих веществ, заключенными в квадратные скобки.

Поскольку при равновесии  $v_1 = v_2$ , то

$$k_1 [A]^{v_A} [B]^{v_B} = k_2 [C]^{v_C} [D]^{v_D}, \quad (5.8)$$

где  $[A], [B], [C], [D]$  – **равновесные** концентрации веществ.

Следовательно,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} = K_C. \quad (5.9)$$

Величина  $K_C$  называется концентрационной константой равновесия, поскольку в выражение (5.9) входят равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако при повышении концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных систем. Эти отклонения обусловлены различного рода взаимодействиями между частицами растворенного вещества, а также растворенного вещества и растворителя. Учет влияния на свойства растворов этих взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применяемые к идеальным растворам, но вместо концентрации компонентов использовать их активности. Для растворов неэлектролитов активность ( $a$ ) связана с концентрацией следующим соотношением:

$$a = C\gamma, \quad (5.10)$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействий частиц в данном растворе, приводящих к отклонению от свойств идеального раствора. Коэффициенты активности вычисляют по экспериментальным данным. При замене концентраций реагирующих веществ на соответствующие активности получим следующее выражение термодинамической константы равновесия:

$$K_a = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}.$$

Следует помнить, что значения  $K_a$  и  $K_C$ , как правило, не равны, так как в общем случае концентрации не равны активностям. Только для предельно разбавленных растворов  $K_a = K_C$ , поскольку в этом случае коэффициенты активности равны единице и активность вещества равна его концентрации. Используя коэффициенты активности, нетрудно установить, что

$$K_a = K_C \cdot \frac{\gamma_C^{v_C} \cdot \gamma_D^{v_D}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_B^{v_B}},$$

где  $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C, \gamma_D$  – коэффициенты активности реагентов.

Константы, выраженные с использованием различных шкал концентраций и различными способами, не равны друг другу ( $K_a \neq K_C \neq K_p$ ). Величина константы зависит от химической природы

компонентов системы и от температуры. Она может быть как больше 1 (равновесие смещено в сторону продуктов), так и меньше 1 (равновесие смещено в сторону исходных реагентов).

На состояние равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ – и внешнее 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 концентраций. Подобный переход реакционной системы из 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 смещено в сторону их образования.

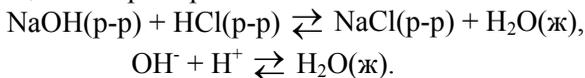
*Под действием внешних факторов (концентрации, давления) равновесные активности компонентов системы могут меняться, однако их соотношение, т.е. константа равновесия, всегда остается постоянной при постоянной температуре.*

**Гомогенные процессы.** Например, константу равновесия гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе, можно выразить аналогично (5.9), заменив концентрации на парциальные давления ( $p_i$ ):

$$K_p = \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}},$$

где  $K_p$  – константа равновесия, выраженная через парциальные давления.

Константу равновесия для гомогенной реакции, протекающей в растворе, выражают, используя ионно-молекулярные уравнения реакции. Например:

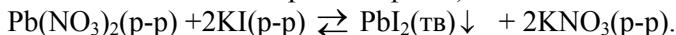


Если раствор разбавленный, то состояние растворителя ( $\text{H}_2\text{O}(ж)$ ) можно принять за состояние чистого вещества. Тогда  $a_{\text{H}_2\text{O}(ж)} = 1$ , и

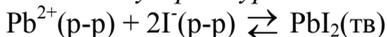
$$K_a = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} = \frac{1}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} = \frac{1}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_B},$$

где  $K_B = [\text{OH}^-] [\text{H}^+]$  – ионное произведение воды.

**Гетерогенные процессы.** Рассмотрим гетерогенную реакцию (компоненты находятся в разных фазах):



*Ионно-молекулярное уравнение этой реакции имеет вид:*



и константа равновесия

$$K_C = \frac{[\text{PbI}_2(\text{тв})]}{[\text{Pb}^{2+}(\text{p-p})] \cdot [\text{I}^-(\text{p-p})]^2}.$$

Числитель дроби – концентрация твердой соли – представляет собой постоянную величину, которая вводится в константу  $K_C$  при  $T = \text{const}$ .

Тогда выражение для  $K_C$  принимает вид:

$$K_C = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2} = \frac{1}{\text{ПР}(\text{PbI}_2)},$$

где  $\text{ПР}(\text{PbI}_2)$  – произведение растворимости  $\text{PbI}_2$ .

Одним из видов гетерогенных процессов является растворение малорастворимых соединений. При растворении такого вещества в воде основная его часть остается в виде осадка, а та небольшая часть вещества, которая переходит в раствор, полностью диссоциирует на соответствующие ионы. Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого соединения устанавливается гетерогенное равновесие между ионами в растворе и нерастворившимся осадком:



*Это равновесие характеризуется константой равновесия, называемой **произведением растворимости** (ПР).*

$$[\text{A}^{Z^+}]^{\nu_A} \cdot [\text{B}^{Z^-}]^{\nu_B} = \text{ПР}, \quad (5.12)$$

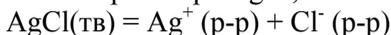
где  $[\text{A}^{Z^+}]$  и  $[\text{B}^{Z^-}]$  – равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения.

Если в растворе создать такие концентрации ионов, что их произведение в соответствующих степенях окажется больше ПР, то их

раствора выделится осадок малорастворимого вещества, образованного этими ионами. Условие образования осадка:  $PK_{\text{эсп.}} > PR$ . Таким образом, по величине  $PR$  можно оценить, будет ли образовываться в данной системе осадок, а также определить растворимость вещества. **Растворимость** ( $S$ , моль/л) – концентрация вещества в его насыщенном растворе (при  $T = \text{const}$ ). Величина  $PR$  может быть выражена через растворимость ( $S$ ) и, соответственно, по  $PR$  можно рассчитать растворимость вещества.

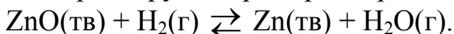
Пример 5.2.1. Определите растворимость  $AgCl$  по известному значению  $PR(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ .

*Решение.* Уравнение гетерогенного равновесия, которое устанавливается в растворе  $AgCl$ , имеет вид:



Равновесные концентрации ионов  $[Ag^+]$  и  $[Cl^-]$  равны  $S$ , и выражение для  $PR$  имеет вид  $PR_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = S^2$ , а растворимость  $AgCl$  при  $T=298$  °С равна  $S=1,34 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Рассмотрим другой пример гетерогенного процесса:



Запишем для этой реакции константу равновесия:

$$K_a = \frac{a_{Zn(\text{тв})} \cdot a_{H_2O(\text{г})}}{a_{ZnO(\text{тв})} \cdot a_{H_2(\text{г})}}.$$

Учитывая, что активности  $ZnO(\text{тв})$  и  $Zn(\text{тв})$  равны единице, получим:

$$K_a = \frac{a_{H_2O(\text{г})}}{a_{H_2(\text{г})}},$$

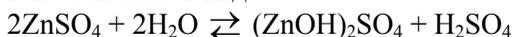
где  $a_{H_2(\text{г})}$ ,  $a_{H_2O(\text{г})}$  – активность газообразного водорода и воды соответственно.

По величине константы равновесия обратимого процесса можно судить о направлении реакции, степени превращения исходных веществ в продукты и о соотношении их концентраций.

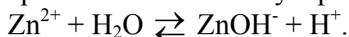
### 5.3. Равновесие гидролиза солей

**Гидролиз** – реакция обмена между водой и солью с образованием слабого электролита. Обычно в результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , придающих раствору кислотные или щелочные свойства. При растворении в воде солей слабого основания и сильной кислоты ( $ZnSO_4$ ), сильного основания и слабой кислоты ( $KCN$ ), а также слабого основания и слабой кислоты ( $CH_3COONH_4$ ) в системе будут протекать обратимые равновесные процессы и образовываться некоторые количества или слабых кислот, или слабых оснований.

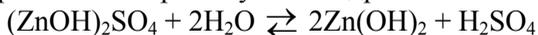
1. Рассмотрим гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:  $ZnSO_4$ . Уравнение первой ступени гидролиза этой соли имеет вид



или в краткой ионно-молекулярной форме:



Уравнение второй ступени гидролиза этой соли имеет вид

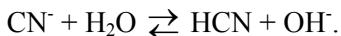
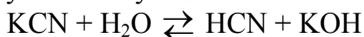


или в краткой ионно-молекулярной форме:



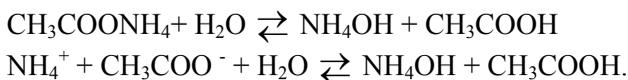
Как видно из уравнения реакции, часть ионов  $OH^-$  связывается катионом многовалентного металла в слабодиссоциирующее соединение. Поэтому концентрация ионов  $H^+$  в системе выше, чем ионов  $OH^-$ . В результате этого раствор становится кислым ( $pH < 7$ ).

2. Рассмотрим гидролиз соли  $KCN$ , образованной сильным основанием и слабой кислотой. Гидролиз соли обуславливают ионы  $CN^-$ , связывая ионы  $H^+$  в слабодиссоциирующее соединение – синильную кислоту  $HCN$ :



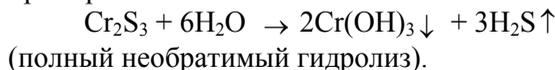
В результате концентрация ионов  $OH^-$  в растворе будет превышать концентрацию ионов  $H^+$  и раствор станет щелочным ( $pH > 7$ ).

3. Рассмотрим гидролиз соли  $CH_3COONH_4$ . Гидролиз обуславливают ионы  $NH_4^+$  (слабого основания) и ионы  $CH_3COO^-$  (слабой кислоты):



В результате реакции образуются слабое основание  $\text{NH}_4\text{OH}$  и слабая кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , поэтому равновесие смещено в сторону продуктов реакции. Реакция среды в подобных случаях зависит от соотношения констант диссоциации кислоты ( $K_{\text{Дк}}$ ) и основания ( $K_{\text{Дб}}$ ). Поскольку в рассматриваемом примере константы диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , образующихся в результате гидролиза, примерно равны, то реакция раствора соли будет нейтральной ( $\text{pH} = 7$ ).

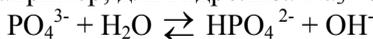
Гидролиз некоторых солей может протекать необратимо в том случае, когда продукты реакции выводятся из среды реакции. Например:



В случае, когда соль образована сильным основанием и сильной кислотой, например  $\text{NaCl}$ , в растворе единственным слабым электролитом является вода и ионы соли в реакции гидролиза не участвуют: соль просто диссоциирует полностью и реакция среды остается нейтральной.

Основными характеристиками, определяющими глубину протекания гидролиза, является степень гидролиза ( $h$ ) и константа гидролиза ( $K_{\Gamma}$ ).

Например, для гидролиза  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  по I ступени



степень гидролиза представляет собой отношение концентраций гидролизованной соли ( $C$ ) к исходной концентрации соли в растворе ( $C_0$ ):

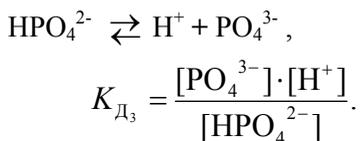
$$h = C/C_0 = C_{\text{OH}^-} / C_0,$$

а константа гидролиза – отношение равновесных концентраций компонентов

$$K_{\Gamma_1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}.$$

Константу гидролиза соли можно рассчитать через константу ионного произведения воды ( $K_{\text{В}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14}$ ) и константу диссоциации продукта гидролиза – слабого электролита.

Продуктом гидролиза  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  по первой ступени является слабодиссоциирующий анион  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Его диссоциация характеризуется константой диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по III ступени ( $K_{\text{Д}_3}$ ):

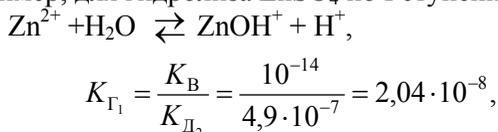


Заменяв  $[\text{OH}^-] = K_{\text{В}} / [\text{H}^+]$  и подставив  $K_{\text{Д}_3}$  в выражение для константы гидролиза  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , получим формулу для расчета  $K_{\Gamma_1}$ :

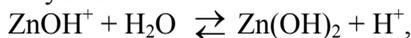
$$K_{\Gamma_1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot K_{\text{В}}}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д}_3}}.$$

Аналогичным образом можно получить выражения для расчета константы гидролиза любой соли по любой ступени.

Например, для гидролиза  $\text{ZnSO}_4$  по I ступени:



а по второй ступени:



$$K_{\Gamma_2} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д}_1}} = \frac{10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-5}} = 8,3 \cdot 10^{-10},$$

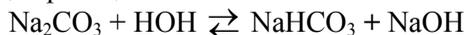
где  $K_{\text{Д}_1}$  и  $K_{\text{Д}_2}$  – константы диссоциации основания  $\text{Zn(OH)}_2$  по первой и второй ступеням.

Таким образом, для  $\text{ZnSO}_4$  константа гидролиза по первой ступени больше константы гидролиза по второй ступени. Такое соотношение ступенчатых констант ( $K_{\Gamma_1} > K_{\Gamma_2}$ ) справедливо для любых гидролизующихся солей.

Взаимосвязь константы гидролиза и степени гидролиза выражается законом Оствальда:

$$h = \sqrt{K_{\Gamma}/C_0}.$$

Согласно принципу Ле Шателье степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора (увеличением концентрации воды). Например, при 25 °С для реакции



при концентрации соли 0,1 М степень гидролиза равна 2,7 %, а при концентрации 0,001 М – уже 34 %. Степень гидролиза также возрастает с повышением температуры.

Результаты многочисленных исследований показывают, что при нормальных условиях процесс гидролиза представляет собой обратимый равновесный процесс. По этой причине при нормальных условиях гидролиз солей одно-, двух- и трехвалентных металлов протекает, в основном, по первой ступени, четырехвалентных – по второй ступени, а шестивалентных – по четвертой. Изменяя такие параметры, как температура, давление, концентрация компонентов, можно в достаточно широких пределах воздействовать на глубину протекания процесса гидролиза. В соответствии с законом действия масс процесс гидролиза можно сместить в любом направлении (усилить, подавить) под воздействием внешних факторов ( $p$ ,  $T$ ,  $C$  и т.д.).

## 5.4. Комплексные соединения

*Комплексным соединением* называется вещество, в узлах кристаллической решетки которого находятся сложные частицы, построенные путем координации вокруг одного центрального атома (комплексообразователя) нескольких ионов или молекул (лигандов). Эти сложные частицы способны существовать при переходе вещества в расплавленное или растворенное состояние.

Связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму (см. разд. 2.2). Комплексообразователь, имеющий достаточное число вакантных орбиталей, является *акцептором*, а *донором* – лиганды, имеющие неподеленные пары электронов.

Типичными комплексообразователями являются ионы d- и f-элементов:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  и т.д.

Лигандами могут служить анионы:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  и др., а также молекулы:  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  и т.д.

Центральный атом вместе с координированными лигандами составляют внутреннюю координационную сферу, т.е. собственно комплекс. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и лигандов. Кроме того, выделяют внешнюю координационную сферу, образованную ионами, компенсирующими заряд комплекса. Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического взаимодействия.

При записи формулы координационного соединения внутреннюю сферу обычно выделяют квадратными скобками.

В зависимости от заряда различают катионные  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^{2+}$ , анионные  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  и нейтральные комплексы  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ,  $[Ni(CO_4)]$  (комплексное соединение не имеет внешней сферы).

Число донорных атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным атомом, называют *координационным числом* (КЧ).

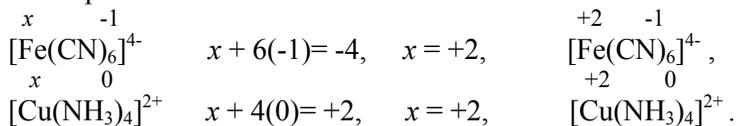
Пример 5.4.1. Определите основные структурные элементы (внутреннюю и внешнюю координационные сферы, центральный атом-комплексообразователь, лиганды), а также координационное число в комплексном соединении  $[Co(H_2O)_6]Cl_3$ .

*Решение.*  $Co^{3+}$  – центральный атом-комплексообразователь,  $H_2O$  – лиганды. Здесь  $H_2O$  – монодентатный лиганд (во внутренней координационной сфере занимает одно место). В комплексах с монодентатными лигандами КЧ комплексообразователя совпадает с числом лигандов. Следовательно, КЧ=6,  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  – внутренняя сфера, а  $Cl^-$  – образуют внешнюю координационную сферу.

Пример 5.4.2. Определите заряды комплексных ионов и степени окисления комплексообразователей в следующих соединениях:  $Na_4[Fe(CN)_6]$ ;  $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ .

*Решение.* Заряд комплексного иона равен суммарному заряду ионов внешней сферы, но имеет противоположный знак. Следовательно, заряды комплексных ионов в указанных соединениях равны соответственно 4- и 2+, поскольку  $Na^+$  и  $NO_3^-$  однозарядны. За-

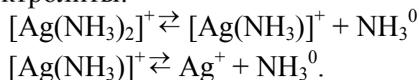
ряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Зная заряды комплексов и лигандов (-1 для цианид-ионов, 0 для нейтральных молекул аммиака), а также число лигандов, можно определить степень окисления комплексообразователей:



Комплексные соединения, имеющие в своем составе внутреннюю и внешнюю сферы, диссоциируют в водных растворах практически полностью, т.е. являются сильными электролитами.



В то же время, комплексные ионы ступенчато диссоциируют как слабые электролиты:



Процессы диссоциации комплексных ионов могут быть количественно охарактеризованы константами равновесия, которые носят название ступенчатых констант нестойкости:

$$K_1 = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+][\text{NH}_3^0]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 4,7 \cdot 10^{-4},$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3^0]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]} = 1,25 \cdot 10^{-4}.$$

Произведение ступенчатых констант нестойкости равно *общей константе нестойкости*  $K_H$ :

$$K_1 \cdot K_2 = K_H = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3^0]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

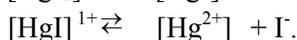
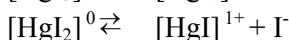
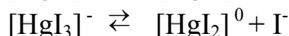
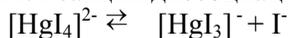
Константа нестойкости характеризует относительную устойчивость внутренней координационной сферы комплекса: *чем ниже значение константы нестойкости, тем прочнее, устойчивее комплексный ион.*

Пример 5.4.3. Напишите уравнения диссоциации комплексной соли  $K_2[HgI_4]$  и составьте выражение общей константы нестойкости комплексного иона.

*Решение.* Комплексная соль  $K_2[HgI_4]$  в водном растворе как сильный электролит диссоциирует на комплексный ион и ионы внешней сферы:



Комплексный ион диссоциирует ступенчато, как слабый электролит. Реакции диссоциации имеют следующий вид:

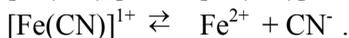


Общая константа нестойкости комплексного иона  $[HgI_4]^{2-}$  определяется выражением:

$$K_H = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[[HgI_4]^{2-}]}.$$

Пример 5.4.4. Константа нестойкости комплексного иона  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  равна  $K_H = 1.3 \cdot 10^{-37}$ . Определите молярную концентрацию ионов комплексообразователя  $[Fe^{2+}]$  и концентрацию лигандов  $[CN^-]$  в растворе комплексной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$  с концентрацией 0.01 моль/л, если к ней добавили избыток KCN с концентрацией 1 моль/л.

*Решение.* Запишем уравнения реакций диссоциации комплексного иона  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ :



Запишем уравнение для общей константы нестойкости:

$$K_{\text{H}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Обозначим равновесную концентрацию ионов железа через  $[\text{Fe}^{2+}] = x$ . Равновесную концентрацию лигандов будет определять избыток соли KCN. Поскольку  $K_{\text{H}}$  представляет из себя малую величину и количеством лигандов, образующихся при диссоциации комплексного иона, можно пренебречь, т.е.  $[\text{CN}^-]_{\text{равн}} \approx [\text{CN}^-]_{\text{исх}} \approx 1.0$  моль/л. Аналогично, равновесная концентрация недиссоциированных комплексных ионов близка к исходной. Тогда

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = \frac{x \cdot 1^2}{0.01},$$

$$K_{\text{H}} = \frac{x}{0.01} = 1.3 \cdot 10^{-37},$$

тогда  $x = [\text{Fe}^{2+}] = 1.3 \cdot 10^{-39}$ .

Константа процесса, обратного диссоциации комплекса, т.е. процесса образования комплекса, называется *константой устойчивости* комплекса:

$$K_{\text{y}} = 1 / K_{\text{H}}.$$

Константа устойчивости и соответственно прочность комплекса зависит от природы лигандов, комплексообразователей и от значения координационного числа. При одинаковых лигандах прочность комплекса растет с увеличением заряда иона-комплексообразователя, например, в рядах  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+} < \text{Ti}^{4+}$ , а также с уменьшением размера ионов, например, в ряду  $\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ .

## Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение следующим понятиям: скорость реакции, константа скорости, активированный комплекс, энергия активации.
2. Приведите примеры влияния различных факторов на скорость химической реакции.
3. Могут ли порядок реакции и ее молекулярность совпадать? Каков механизм таких реакций?
4. Какой вывод о скорости реакции (быстрая, медленная) можно сделать по величине энергии активации (в кДж/моль), если  $E_a=0$ ;  $E_a > 100$ ?
5. Сформулируйте условия химического равновесия.
6. Чем отличается концентрационная константа равновесия от термодинамической?
7. Какие факторы оказывают влияние на состояние равновесия и на константу равновесия?
8. В каком случае активность совпадает по величине с концентрацией?
9. Что такое растворимость? Определите значение растворимости  $PbI_2$  при  $T=298$  К через значение  $PP_{PbI_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$ .
10. Для реакции  $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$  запишите выражение константы равновесия и вычислите ее значение, если исходные концентрации  $H_2$  и  $I_2$  были равны 1 моль/л, а равновесная концентрация  $HI$  равна 0,5 моль/л.
11. В каких случаях при гидролизе образуются кислые и основные соли?
12. Каким образом изменяются  $h$  и  $K_T$  с разбавлением раствора соли и увеличением температуры?
13. Перечислите способы усиления и подавления гидролиза солей.
14. Чем отличаются комплексные соединения от соединений других классов?
15. Ионы каких металлов являются типичными комплексообразователями?
16. Определите заряды комплексных ионов и укажите среди них катионные, анионные и нейтральные:  $[Ag(NH_3)_2]$ ,  $[Zn(OH)_4]$ ,  $[Cd(CN)_4]$ ,  $[AuCl_4]$ ,  $[Al(H_2O)_6]$ ,  $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$ .

## 6. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

### 6.1. Общие сведения

*Дисперсными* называют гетерогенные системы с сильно развитой поверхностью раздела фаз. Они образуются в результате распределения тонко раздробленного вещества (дисперсной фазы) в какой-либо непрерывной среде (дисперсионная среда).

В зависимости от размера ( $d$ ) или степени дисперсности ( $D = 1/d$ ) частиц дисперсной фазы эти системы условно можно разделить на две группы:

- 1) грубодисперсные –  $d > 10^{-7}$  м;
- 2) тонкодисперсные (коллоидные системы) –  $d = 10^{-7} \div 10^{-9}$  м.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название системы	Пример
Газ	Газ	Г/Г	–	–
Жидкость	Газ	Ж/Г	Аэрозоль	Туман, облака
Твердая	Газ	Т/Г	Аэрозоль	Дым, пыль
Газ	Жидкость	Г/Ж	Пена	Пена моющих средств
Жидкость	Жидкость	Ж/Ж	Эмульсия	Молоко, сливки
Твердая	Жидкость	Т/Ж	Золь, гель	Кофе, чай, желе, глина, ил
Газ	Твердая	Г/Т	Твердая пена	Пенопласт, микропористые резины, пемза
Жидкость	Твердая	Ж/Т	Твердые эмульсии	П/д камни: жемчуг, опал
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердый золь	Минералы, сплавы, драгоценные камни

***Золь** – коллоидная система с твердой сильно раздробленной дисперсной фазой и сплошной жидкой или твердой дисперсионной средой.*

Гель – структурированные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. В гелях частицы дисперсной фазы за счет сил межмолекулярного взаимодействия (например, за счет водородных связей) образуют устойчивую пространственную сетку, которая содержит в своих ячейках дисперсионную среду. Гели представляют собой псевдотвердые (студенистые) системы, способные сохранять форму, обладающие упругостью и пластичностью.

Важнейшей отличительной особенностью дисперсных систем является большая площадь поверхности раздела фаз. Например, из кубика с ребром 1 см, имеющего общую поверхность 6 см<sup>2</sup>, при дроблении до коллоидного состояния (кубики с ребром 10<sup>-7</sup> см) получаются частицы с общей поверхностью 6000 м<sup>2</sup> (0,6 га), поверхность возрастает в 10<sup>7</sup> раз.

*Коллоидные системы характеризуются большой избыточной поверхностной энергией (энергия, сосредоточенная на поверхности вещества и избыточная по сравнению с энергией частиц, находящихся в объеме).*

***Адсорбция** – это процесс концентрирования одного вещества на поверхности другого.*

Процесс адсорбции играет важную роль в образовании коллоидных систем, так как коллоидные частицы, активно адсорбируя на своей поверхности молекулы, ионы окружающей дисперсионной среды, уменьшают избыток свободной энергии. В результате образуется система, обладающая определенным строением структурных частиц (мицелл) и достаточной устойчивостью.

Большая часть органических веществ, в молекулы которых одновременно входят и неполярная углеводородная цепь, и полярные группы (например, —NH<sub>2</sub>, —CHOH, —OH, —COOH, —SO<sub>3</sub>H и др.), способны к молекулярной адсорбции. Эти вещества называются поверхностно-активными (ПАВ).

Полярная группа этих молекул обеспечивает средство молекулы к полярной фазе (например, к воде), так как между полярными группами более сильное межмолекулярное притяжение, а неполярная или менее полярная углеводородная цепь ориентируется в не-

полярной фазе. Таким образом, поверхностно-активные молекулы одновременно взаимодействуют с полярной и неполярной фазами.

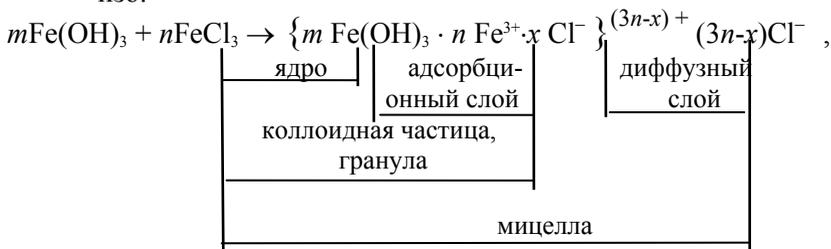
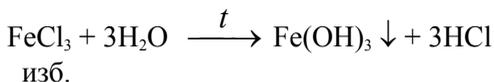
Адсорбируясь на поверхности раздела фаз, ПАВ снижают поверхностное натяжение, уменьшают энергию системы, повышая ее устойчивость.

## 6.2. Строение золей

Строение коллоидных систем рассмотрим на примере золей: распределения твердых частиц в жидкостях, например в воде (гидрозоли). Закономерности образования золей сформулированы Песковым и Фаянсом в виде следующего правила: “Ядро мицеллы адсорбирует на поверхности те ионы, которые входят в кристаллическую решетку ядра (или являются изоморфными им) и в растворе находятся в избытке”.

Изоморфизм – способность сходных по составу веществ образовывать смешанные кристаллы. Изоморфными являются ионы, имеющие одинаковые заряды и близкие размеры и способные замещать друг друга в кристаллической решетке с минимальным искажением ее.

Исследования, выполненные различными методами, показали, что образование золя можно схематически описать уравнениями следующих химических реакций:



где  $m$ ,  $n$  и  $x$  – числа соответствующих структурных составляющих в мицелле. Как правило, они могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий, обычно  $m > n$ , а  $n > x$ .

Так, в рассмотренном выше примере, ядро мицеллы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  адсорбирует на своей поверхности ионы дисперсионной среды (ио-











































































































































