

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ НЕХИМИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ

Начала общей химии. Строение атома. Растворы.



Владимир 2011

УДК 54 (075.8)
ББК 24.я73
У 91

Авторы:

О.Б. Чернова, В.А. Кузурман, С.В. Диденко, И.В. Задорожный

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой неорганической химии

Ивановского государственного химико-технологического университета

А.Г. Захаров

Кандидат технических наук, доцент зав. кафедрой «Полимерные материалы» Владимирского государственного университета

Е.В. Ермолаева

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Учебное пособие по химии для студентов нехимических направлений. Начала общей химии. Строение атома. Растворы / У 91 О.Б. Чернова [и др.]; Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2011. – 122 с.

ISBN 978-5-9984-0228-9

Настоящее пособие является началом курса общей химии для студентов нехимических направлений. Оно включает четыре главы общетеоретической части, в которых рассматриваются вопросы строения вещества, химических связей, теории растворов и окислительно-восстановительных реакций.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, изучающих химию.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3-го поколения.

Табл. 11. Илл. 23. Библиогр.: 13 назв.

УДК 54 (075.8)
ББК 24.я73

ISBN 978-5-9984-0228-9

© Владимирский государственный университет, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Во многих вузах химия как учебная дисциплина является базой общетеоретической и специальной подготовки будущих специалистов. Роль и место химии в системе других наук определяется тем, что в области материального производства человеку всегда приходится иметь дело с веществом. Не зная его свойств и строения, химической природы, механизмов взаимодействия, нельзя понять многие явления и процессы, происходящие в природе и вокруг нас.

Решение задачи полноценного обучения основам современной химии не выполнимо без создания новых учебных пособий, в том числе предназначенных для студентов нехимических направлений.

Данное учебное пособие является первой частью курса лекций по химии для студентов нехимических направлений высших учебных заведений. Пособие содержит пять глав, в которых представлено современное интегрированное изложение базисных понятий, терминов и законов химии. Они вводятся последовательно в соответствии с логикой дисциплины и основными разделами курса.

Первая глава посвящена основным понятиям и законам химии. Особое внимание уделено понятиям моль, эквивалент, а также закону эквивалентов. Во второй и третьей главах рассматриваются основные закономерности строения атомных и молекулярных частиц, химической связи и взаимодействия веществ на основе периодического закона и периодической системы Д.И. Менделеева.

В четвертой главе подробно изложена теория растворенного состояния вещества, рассмотрены процессы, происходящие в растворах электролитов и неэлектролитов, а также характеристики сильных и слабых электролитов. В пятой главе объясняются принципы написания уравнений окислительно-восстановительных реакций. Каждая глава заканчивается дидактическим материалом, позволяющим проверить степень понимания изложенного материала.

Пособие составлено в соответствии с ФГОС 3-го поколения и позволяет формировать указанные в стандартах нехимических направлений профессиональные компетенции.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Вещество. Формулы веществ

Составной частью простых и сложных тел является *химический элемент*. Наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства – *атом*. Таким образом, химический элемент – это вид атомов, характеризующихся одинаковым *зарядом ядра*, т.е. с одинаковым числом протонов в ядре. Например, все атомы с зарядом ядра +8 представляют собой атомы одного химического элемента – кислорода. В настоящее время известно более 110 химических элементов. Каждый химический элемент имеет *название*, *химический символ* (знак), *атомный (порядковый) номер*, *атомную массу*, занимает определенное положение в *Периодической системе элементов*, в которой его местоположение характеризуется *номером периода*, *номером группы* и ее подгруппой (главная – А или побочная – В).

Разные химические элементы имеют различную распространенность в природе. Встречающиеся в природе химические элементы обычно состоят из смеси *изотопов* (вид атомов с одинаковым числом протонов и различным числом нейтронов), среди которых различают стабильные и радиоактивные изотопы.

Важными характеристиками атома являются *валентность* и *степень окисления*.

Степень окисления – это условный заряд, который имеет атом в соединении (молекуле) в результате смещения электронов при образовании химической связи. Численное значение степени окисления выражается в единицах заряда электрона.

Степень окисления равна числу валентных электронов, которые переходят (или смещаются) от атома с меньшим значением относительной электроотрицательности¹ (положительная степень окисления) к атому с большим значением относительной электроотрицательности (отрицательная степень окисления). *Высшая положительная степень*

¹ Электроотрицательность – это способность атома притягивать электроны

окисления атома в соединении, как правило, численно равна номеру группы этого элемента в Периодической системе (кроме ^8O , ^9F). Степень окисления простого вещества равна нулю.

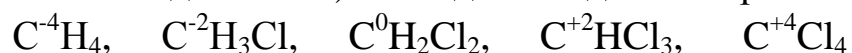
Например, в атоме фосфора ^{15}P (подгруппа VA) на внешнем энергетическом уровне содержится пять электронов. Максимальная степень окисления, которую фосфор проявляет в соединениях с более электроотрицательными элементами, равна +5.

Низшая (наименьшая) *степень окисления* атома в соединениях у элементов групп IVA – VIIA численно равна разности (номер группы – 8).

Например, фосфор в соединениях с менее электроотрицательными элементами может проявлять степень окисления -3.

Исключение составляют фтор, кислород, железо: их степень окисления выражается числом, значение которого ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они и относятся к 1 группе. Следует учесть, что у всех металлов наименьшая степень окисления равна нулю.

Различие между понятием степени окисления и валентности в ковалентных соединениях можно наглядно проиллюстрировать на хлорпроизводных метана: валентность углерода везде равна четырем, а степень окисления его (при степени окисления водорода +1 и хлора -1 во всех соединениях) в каждом соединении разная:



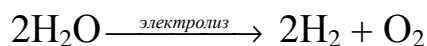
Таким образом, степень окисления – условное понятие и чаще всего не характеризует реальное валентное состояние атома, но оно необходимо для понимания электронного строения молекулы.

Атомы одного или различных элементов соединяются между собой каким-либо видом *химической связи*. В результате образуются **химические соединения** различной природы (органические и неорганические) и постоянного (дальтонида) либо переменного (бертоллыды) состава.

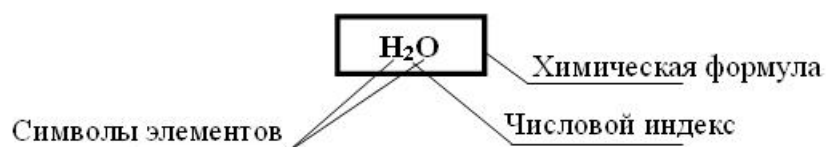
Химическое соединение может существовать в различных формах. В зависимости от состава **вещества** могут быть **простыми** и **сложными**. Простым называют вещество, молекула которого состоит

из атомов одного элемента. Например: кислород (O_2), озон (O_3), алюминий (Al), фосфор (P) и т.д. Одиночные атомы инертных газов также относят к простым веществам. Вещество же, молекула которого образована атомами разных элементов, является сложным. Например: вода (H_2O), аммиак (NH_3), азотная кислота (HNO_3), метан (CH_4). Сложное вещество можно разложить на простые вещества.

Например, воду можно разложить на водород и кислород:



Состав вещества изображают при помощи химических символов элементов и числовых индексов, т.е. **формул химических соединений**:



Таким образом, в молекуле воды H_2O ее химическая формула показывает, что на два атома водорода приходится один атом кислорода, или, что один моль воды образован из двух моль атомов водорода и одного моль атомов кислорода.

Основными видами химических формул являются а) *эмпирическая* или *суммарная* (брутто) формула и б) *структурная* (структурно-графическая) (рис.1).

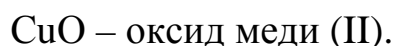


Рис. 1. Химические формулы: а – эмпирические; б – структурные.

Способность атома образовывать различное число химических связей получила название **валентность** (*стехиометрическая валентность*). Она определяется числом атомов водорода, которое может быть присоединено или замещено одним атомом данного элемента. В химических соединениях валентность водорода всегда равна единице. Если элемент не образует соединение с водородом, то рассматривают

его соединение с кислородом, который проявляет в химических соединениях постоянную стехиометрическую валентность, равную двум.

Многие элементы проявляют различные валентности, т. е. они могут образовывать с другим элементом несколько соединений различного стехиометрического состава. Для описания этих соединений в их названиях необходимо указывать валентность римской цифрой без знака, например,



Следует учесть, что стехиометрическая валентность ничего не говорит о типе химической связи и строении молекул. Однако это понятие непосредственно связано со строением атома, а именно с числом так называемых внешних (участвующих в образовании химической связи) электронов. Для многих элементов стехиометрическая валентность определяется положением в Периодической системе.

Связь между валентностью элемента и его положением в Периодической системе представлена в табл. 1. Высшая величина стехиометрической валентности элемента главной подгруппы, как правило, равна номеру группы.

Таблица 1

Зависимость стехиометрической валентности элемента от положения в Периодической системе

| Группа | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA |
|-------------------------------|------------------|-----|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Валентность | I | II | III | IV II | V III | VI IV II | VII V III I |
| Высший оксид | Э ₂ O | ЭO | Э ₂ O ₃ | ЭO ₂ | Э ₂ O ₅ | ЭO ₃ | Э ₂ O ₇ |
| Летучее водородное соединение | – | – | – | ЭH ₄ | ЭH ₃ | ЭH ₂ | ЭH |

В настоящее время для составления названий неорганических соединений применяют **тривиальную** и **рациональную номенклатуры**, причем в последней выделяют три разновидности: русскую,

международную (полусистематическую) и систематическую номенклатуры.

Тривиальная номенклатура хотя и считается устаревшей, широко применяется во многих областях техники, химического производства, в учебной и научной литературе по химии. Например: Na_2CO_3 – сода, K_2CO_3 – поташ, HCl – соляная кислота, KOH – едкий калий, NaCl – поваренная соль, CaO – негашеная известь, NH_4OH – нашатырный спирт и др.

Согласно международной номенклатуре (полусистематической), при составлении названий химических соединений используются слова иноязычного происхождения: чаще всего корни слов латинских названий химических элементов. При записи названий оксидов, оснований и солей после слов *оксид*, *гидроксид* или названия *кислотного остатка* обычно указывают римскими цифрами значение *валентности* атома химического элемента, если она *переменная*.

Название соединений металлов с неметаллами N, P, As, C, Si, B, S, Cl, F, Br, составляющими электроотрицательную часть, образуются из названия электроотрицательной части с добавлением суффикса «ид» и русского названия электроположительной части в родительном падеже:

Ca_3N_2 – нитрид кальция,
 Mg_3P_2 – фосфид магния,
и Cu_3As – арсенид меди (I),
 CaC_2 – карбид кальция,
 Mg_2Si – силицид магния,
 Al_2S_3 – сульфид алюминия,
 KCl – хлорид калия,
 LiF – фторид лития,
и FeBr_2 – бромид железа (II).

Оксиды – это соединения двух элементов, один из которых кислород, являющийся электроотрицательной частью (исключение F_2O , где он электроположителен):

NO_2 – оксид азота (IV),
 N_2O_5 – оксид азота (V),

и K_2O – оксид калия.

Пероксиды – это соединения, в молекулах которых атомы кислорода связаны между собой в анион O^{2-}_2 , т.е. в пероксидную группировку $-O-O-$:

H_2O_2 – пероксид водорода,

Na_2O_2 – пероксид натрия.

Гидроксиды – это соединения, содержащие атомы какого-либо элемента и гидроксильные группы. К ним относятся и основания, и кислоты. Название основания составляется из двух частей: названия электроотрицательной части «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже:

$Fe(OH)_2$ – гидроксид железа (II),

$Cu(OH)_2$ – гидроксид меди (II),

но $NaOH$ – гидроксид натрия.

Кислоты делятся на бескислородные и кислородсодержащие. Название бескислородных кислот составляется из прилагательного, образованного из названия водородного соединения кислотообразующего элемента с окончанием «ая» и слова «кислота»:

HCl – хлороводородная кислота,

HBr – бромоводородная кислота,

H_2S – сероводородная кислота.

Название кислородсодержащих кислот складывается путем добавления к слову «кислота» прилагательного, имеющего корень с русским названием кислотообразователя и суффикс «ая», «ватая», «истая», «ватистая». Для распознавания кислот, различающихся по содержанию воды, используют префиксы «орто» и «мета» (H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, HBO_2 – метаборная кислота).

H_2SO_4 – серная кислота,

H_2SO_3 – сернистая кислота,

H_2CrO_4 – хромовая кислота,

$H_2Cr_2O_7$ – дихромовая кислота,

$HClO_2$ – хлористая кислота,

$HClO_3$ – хлорноватая кислота.

Для обозначения наиболее низкой степени окисления кислотообразующего элемента иногда используют префикс «гипо» (KClO – гипохлорит калия), для обозначения наиболее высокой степени окисления – «пер» (KClO₄ – перхлорат калия)

В табл. 2 представлены названия важнейших кислот и соответствующих анионов по международной номенклатуре.

Таблица 2

Название важнейших кислот и анионов

| Кислота | | Кислотный остаток | |
|---|------------------|--|-------------|
| формула | название | формула | название |
| H ₃ B ^{III} O ₃ | Ортоборная | BO ₃ ³⁻ | Борат |
| HB ^{III} O ₂ | Метаборная | BO ₂ | Метаборат |
| H ₂ C ^{IV} O ₃ | Угольная | CO ₃ ²⁻ | Карбонат |
| HN ^V O ₃ | Азотная | NO ₃ | Нитрат |
| HN ^{III} O ₂ | Азотистая | NO ₂ | Нитрит |
| H ₃ P ^V O ₄ | Ортофосфорная | PO ₄ ³⁻ | Отрофосфат |
| H ₄ P ₂ ^V O ₇ | Дифосфорная | P ₂ O ₇ ⁴⁻ | Дифосфат |
| HP ^V O ₃ | Метафосфорная | PO ₃ | Метафосфат |
| H ₄ Si ^{IV} O ₄ | Ортокремниевая | SiO ₄ ⁴⁻ | Ортосиликат |
| H ₂ Si ^{IV} O ₃ | Метакремниевая | SiO ₃ ²⁻ | Метасиликат |
| H ₃ As ^V O ₄ | Мышьяковая | AsO ₄ ³⁻ | Арсенат |
| H ₃ As ^{III} O ₃ | Мышьяковистая | AsO ₃ ³⁻ | Арсенит |
| H ₂ S ^{VI} O ₄ | Серная | SO ₄ ²⁻ | Сульфат |
| H ₂ S ^{IV} O ₃ | Сернистая | SO ₃ ²⁻ | Сульфит |
| H ₂ S ^{II} | Сероводородная | S ²⁻ | Сульфид |
| H ₂ Cr ^{VI} O ₄ | Хромовая | CrO ₄ ²⁻ | Хромат |
| H ₂ Cr ₂ ^{VI} O ₇ | Дихромовая | Cr ₂ O ₇ ²⁻ | Дихромат |
| HCr ^{III} O ₂ | Хромистая | CrO ₂ | Хромит |
| HCl ^{VII} O ₄ | Хлорная | ClO ₄ | Перхлорат |
| HCl ^V O ₃ | Хлорноватая | ClO ₃ | Хлорат |
| HCl ^{III} O ₂ | Хлористая | ClO ₂ | Хлорит |
| HCl ^I O | Хлорноватистая | ClO | Гипохлорит |
| HCl ^I | Хлороводородная | Cl | Хлорид |
| HBr ^I | Бромоводородная | Br | Бромид |
| HI ^I | Иодоводородная | I | Иодид |
| HF ^I | Фтороводородная | F | Фторид |
| HMn ^{VII} O ₄ | Марганцовая | MnO ₄ | Перманганат |
| H ₂ Mn ^{VI} O ₄ | Марганцовистая | MnO ₄ ²⁻ | Манганат |
| HCN | Циановодородная | CN | Цианид |
| HSCN | Родановодородная | SCN | Роданид |

Соли – это продукты замещения ионов водорода кислот катионами или гидроксид-ионов основания – анионами. Различают средние, кислые и основные соли. При полном замещении образуются *средние* соли, название которых составляют из названия аниона соответствующей кислоты и электроположительного элемента:

NiCl_2 – хлорид никеля (II),

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат марганца (II),

и CaSO_4 – сульфат кальция.

Кислые соли образуются при неполном замещении ионов водорода кислоты. Название таких солей строится путем добавления приставки «гидро» с указанием количества ионов водорода:

LiH_2PO_4 – дигидроортофосфат лития,

NaHS – гидросульфид натрия,

и $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ – гидрокарбонат железа (II).

При неполном замещении гидроксидных групп основания образуются *основные* соли. Их название составляется как и для средней соли с добавлением слова «гидроксид» с указанием количества гидроксид-ионов:

MgOHCl – хлорид гидроксид магния,

и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ – сульфат дигидроксид железа (III).

При замещении ионов кислоты катионами различных металлов образуются двойные соли (KNaSO_4).

Соединения более сложные по структуре – *комплексные соединения*, например $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (хлорид диаммин серебра). Комплексные соединения состоят из внутренней координационной сферы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, представляющей собой комплексообразователь Ag^+ и лиганд NH_3 , и внешней координационной сферы – ионы хлора Cl^- . Общее число нейтральных молекул или ионов, непосредственно связанных с центральным атомом называется *координационным числом* и имеет значения от 2 до 12. Например, в соединениях $\text{K}[\text{AlF}_4]$ и $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ координационное число иона алюминия равно 4 и 6 соответственно.

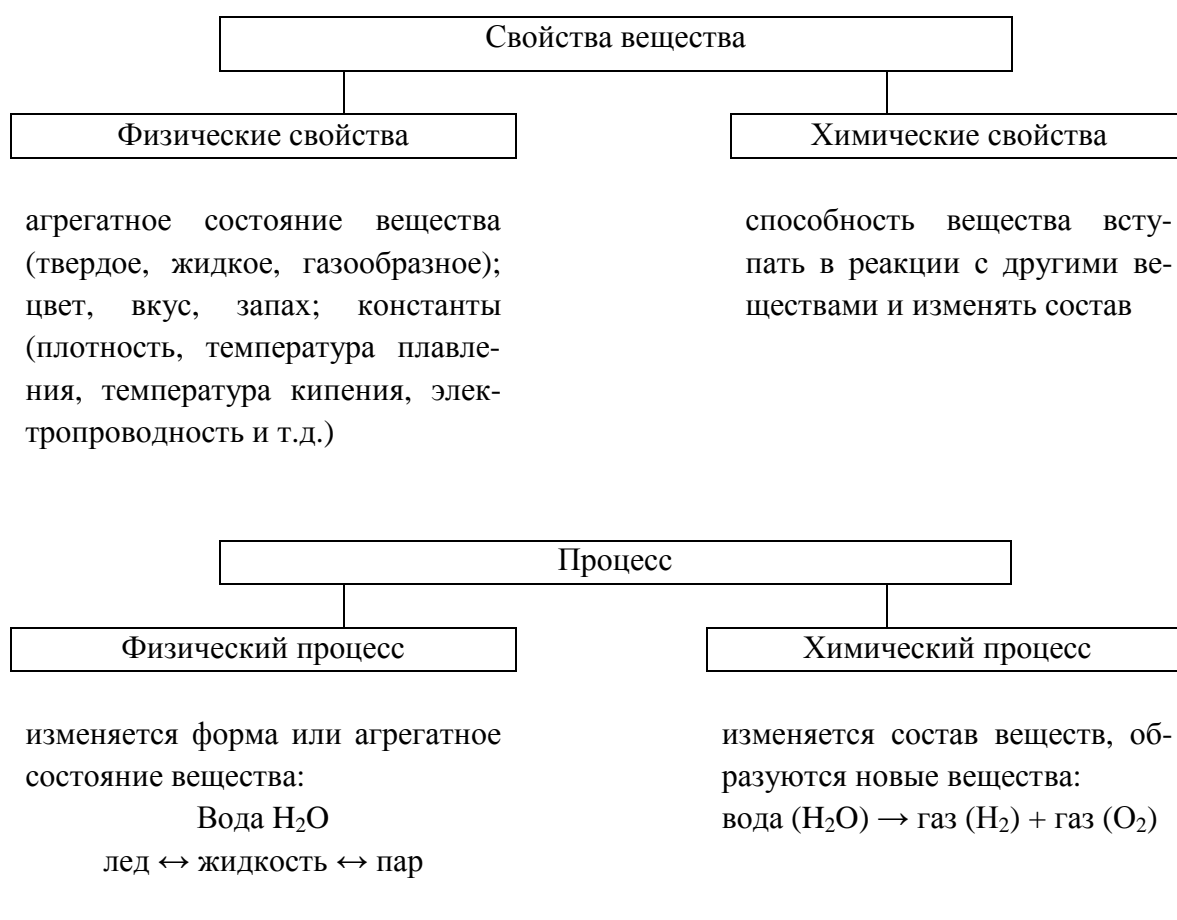
Так $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааммин цинка

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – гексохлороплатинат калия

По систематической номенклатуре при записи формулы вещества вначале записывают электроположительную составляющую (условные или реальные катионы). При этом, согласно правилам ИЮПАК, называть составляющие следует слева направо в соответствии с порядком записи. Электроположительную составляющую пишут в именительном падеже. При необходимости склоняют обе части названия. Например: Cr_2O_3 – дихром триоксид, NO_2 – азот диоксид, SO_4^{2-} – тетраоксосульфат (VI)-ион, H_2SO_4 – водород тетраоксосульфат (VI).

1.2. Физические и химические явления и процессы

С веществами могут происходить разные изменения или процессы. Физические процессы связаны с изменением формы или агрегатного состояния вещества. При химических процессах изменяется состав веществ и образуются новые вещества.



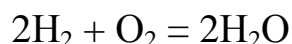
Состав вещества не меняется

Состав вещества меняется

Если одновременно наблюдается изменение как физических, так и химических свойств, то такой процесс называется физико-химическим.

Основным процессом в химии является *химическая реакция*, т.е. процесс, когда происходит превращение одних веществ в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами. Сущность химической реакции состоит в перестройке электронных оболочек атомов; строение ядер атомов при этом не изменяется. При химической реакции происходит перегруппировка атомов, сопровождающаяся разрывом старых и образованием новых химических связей, вследствие чего получают новые соединения (продукты). Исходные вещества, которые реагируют между собой, называются *реагентами*; конечные вещества, образующиеся в результате химической реакции – *продуктами* реакций. Химические реакции могут сопровождаться тепловыми эффектами, в результате реакций могут выделяться газы, образовываться осадки, изменяться цвет. В процессе химической реакции изменяется химическая энергия – это энергия, заключенная в *химических связях* вещества; энергия превращений *электронных оболочек* атомов.

Химический процесс превращения веществ описывается **уравнением химической реакции**, отражающим качественные и количественные изменения. Составление уравнения заключается в записи химической реакции посредством химических формул исходных и полученных веществ, перед которыми указываются цифровые значения коэффициентов, с тем, чтобы в соответствии с *законом сохранения массы* число атомов каждого элемента в левой и правой частях химического уравнения было одинаковым. Например, уравнение химической реакции образования воды имеет вид:



Закон сохранения массы, как и закон сохранения энергии входит в основу основного закона естествознания – **закона сохранения массы и энергии**. Впервые он был сформулирован и экспериментально доказан русским ученым-естествоиспытателем М.В. Ломоносовым

(1756 – 1759) и выполняется во всех природных явлениях и процессах, в том числе в химических реакциях.

В современном виде закон формулируют так: *в изолированной системе сумма масс и энергии постоянна*, т.е. масса веществ и их энергия в химических реакциях не исчезают бесследно.

Закон сохранения массы – *масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*

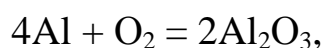
Закон сохранения энергии – *энергия в химических реакциях не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а переходит из одного вида в другой в эквивалентных соотношениях.*

Система – совокупность элементов (веществ, тел, объектов живой и неживой природы) со связями между ними, мысленно или реально выделенных из окружающего пространства. Различают: *физическую, химическую, экологическую систему* и др.

Совокупность же химических частиц и веществ, между которыми происходят или могут происходить химические реакции с образованием новых веществ – продуктов реакции – получила название **химической системы**. Частным случаем является *термодинамическая система*.

1.3. Стехиометрические законы

Количественные соотношения между реагирующими веществами, вывод химических формул и составление уравнений химических реакций подчиняются определенным законам, объединенным в отдельный раздел химии, получивший название *стехиометрия*. Стехиометрия изучает массовые и объемные соотношения между атомными и молекулярными частицами, участвующими в химических реакциях. Например, из реакции:

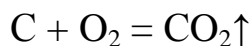


следует, что одна молекула кислорода, взаимодействуя с 4 молекулами алюминия, образуют 2 молекулы оксида алюминия. Приведенные в реакции коэффициенты (4, 1, 2) являются *стехиометрическими*, так

как показывают соотношение между количеством молекул (молей) компонентов, участвующих в реакции и образовавшихся в результате реакции. Сама же уравненная химическая реакция в этом случае называется *стехиометрической*.

Химические соединения постоянного состава подчиняются **законам стехиометрии**. К ним относятся: закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов.

Один из основных стехиометрических законов – **закон постоянства состава**: *каждое химически чистое соединение, независимо от способа и условий его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав*. Согласно закону постоянства состава химическое соединение, каким бы путем оно не было получено, всегда содержит одно и то же количество элементов в одном и том же соотношении. Например, оксид углерода (IV) состоит из атома углерода и двух атомов кислорода независимо от метода получения:



Закон кратных отношений: *если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же количество другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа*. Например, в молекулах газообразных оксидов азота: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 количества кислорода, приходящиеся на одно и то же количество азота, относятся между собой как 0,57:1,14:1, 71: 2, 28: 2,85, или 1:2:3:4:5.

Химические соединения постоянного состава получили название **дальтонида** или стехиометрические соединения. Они подчиняются стехиометрическим законам. К дальтонидам принадлежат молекулярные соединения: газообразные (O_2 , N_2 , HCl , CO_2 , NH_3); жидкие (спирт, бензол); легкоплавкие (лед, твердый CO_2) и большинство органических веществ.

Однако существуют химические соединения переменного состава, их называют **бертоллиды** или нестехиометрические соединения.

В бертоллидах на единицу массы данного элемента может приходиться различная масса другого элемента. При образовании бертоллидов нарушается закон постоянства состава. Они имеют немолекулярную структуру: состав бертоллидов зависит от условий их получения. К бертоллидам относятся сплавы металлов, некоторые оксиды, карбиды, сульфиды, гидриды. Примеры бертоллидов: $\text{UO}_{2,5-30}$, $\text{TiO}_{0,60-1,32}$.

Атом каждого элемента обладает реальной или **абсолютной атомной массой (A)**, выраженной в единицах массы (г, кг). За единицу измерения массы атомов и молекул принимается **атомная единица массы (а.е.м.)**, равная $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C . Масса 1 а.е.м. = $1,66057 \cdot 10^{-24}$ г.

На практике, как правило, пользуются **относительной атомной (A_r) массой** химического элемента, для нахождения которой абсолютная атомная масса атома делится на атомную единицу массы. Например, относительная атомная масса фтора равна:

$$A_r(F) = \frac{3,15481 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 18,9984.$$

Именно это значение атомной массы для фтора указано в *Периодической системе элементов*.

Число атомов и молекул в образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения – **моль** – это такое количество вещества, которое содержит столько химических частиц или других структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C . В одном моле любого вещества содержится одинаковое число химических частиц, равное $6,02 \cdot 10^{23}$. Эта величина называется **числом Авогадро**. Слово «моль» после числа не склоняется. Например, 2 моль атомов. Масса одного моль вещества получила название **молярной массы вещества (M)**. Она рассчитывается как отношение массы вещества m к его количеству n (моль) и измеряется в г/моль :

$$M = \frac{m}{n}.$$

В этом случае молярная масса численно равна *относительной молекулярной массе* данного вещества (M_r), которая имеет безразмерную величину. Например, $M_r(\text{O}_2) = 32$, $M(\text{O}_2) = 32$ г/моль. Значение же молярной массы атомов вещества численно равно относительной атомной массе A_r . Например, $A_r(\text{O}) = 16$, $M(\text{O}) = 16$ г/моль.

Для газообразных веществ используется понятие **молярный объем** (V_m), который рассчитывается как отношение объема газа V к его количеству n (моль) в этом объеме:

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

Единицей измерения молярного (мольного) объема является л/моль. Таким образом, молярный объем – это объем, который занимает 1 моль газа. При *нормальных условиях* (273 К (0 °С), $1,013 \cdot 10^5$ Па) молярный объем любого газа равен 22,4 л/моль.

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль}$$

Количество элемента или вещества, которое способно вытеснить, присоединить, замещать один моль атомов водорода в кислотно-основных и обменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных процессах получило название **эквивалент** (Э) Размерность эквивалента – моль эквивалент. Масса одного моль эквивалента вещества – **молярная масса эквивалента** ($M_{\text{эkv}}$), имеет размерность г/моль эквивалент. Эквивалентная масса рассчитывается как отношение молярной массы к фактору эквивалентности:

$$M_{\text{эkv}} = \frac{M}{f_{\text{эkv}}}.$$

Фактор эквивалентности – величина переменная и зависит от природы вещества. Так для элементов фактор эквивалентности есть ничто иное, как валентность.

Например,

$$M_{\text{эkv}} (\text{Ca}) = 40/2 = 20 \text{ г/моль экв},$$

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

В случае двухатомных молекул для расчета используют атомную массу.

Если необходимо найти эквивалент элемента, входящего в состав определенного вещества, то при расчете используют текущее значение валентности данного элемента. Например, эквивалентная масса серы в соединениях:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \quad M_{\text{ЭКВ}}(\text{S}) = 32/6 = 5,3 \text{ г/моль экв}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_3 \quad M_{\text{ЭКВ}}(\text{S}) = 32/4 = 8 \text{ г/моль экв.}$$

Молярная масса эквивалента для сложных веществ рассчитывается аналогично – как отношение молярной массы к фактору эквивалентности. Однако фактор эквивалентности для различных классов веществ рассчитывается по-разному:

- для кислоты $f_{\text{ЭКВ}}$ – это количество атомов водорода кислоты, участвующих в реакции:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислоты}) = M_{\text{к-ты}}/n_{\text{H}} \text{ [г/моль экв]}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль экв};$$

- для основания $f_{\text{ЭКВ}}$ – это количество гидроксидных групп основания, вступивших в реакцию:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{основания}) = M_{\text{осн-ия}}/n_{\text{OH}} \text{ [г/моль экв]}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Mg(OH)}_2) = 58/2 = 29 \text{ г/моль экв};$$

Если $\text{Ca(OH)}_2 + \text{HCl}_{\text{недост}} = \text{CaOHCl} + \text{H}_2\text{O}$, то фактор эквивалентности будет равен 1, так как в реакции участвует одна группа OH^- :

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca(OH)}_2) = 74/1 = 74 \text{ г/моль экв.}$$

Если химическая реакция не протекает, то при расчете учитываются все атомы водорода или гидроксо-группы.

- для солей $f_{\text{ЭКВ}}$ – это произведение валентности и количества атомов металла, образующих соль:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{соли}) = M_{\text{соли}}/n_{\text{Me}} \cdot V_{\text{Me}} \text{ [г/моль экв]}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 400/3 \cdot 2 = 66,7 \text{ г/моль экв.}$$

Если, $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}_{\text{недост}} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaCl}$, то расчет молярной массы эквиваленте ведется так:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164/1 \cdot 1 = 164 \text{ г/моль экв};$$

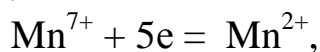
- для бинарных соединений молярная масса эквивалента представляет собой сумму эквивалентных масс элементов, входящих в его состав:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{оксида}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{элемента}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислорода}) \text{ [г/моль экв]}$$

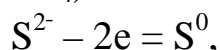
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 8 = 9 \text{ г/моль экв}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = 1 + 16 = 17 \text{ г/моль экв.}$$

В случае окислительно-восстановительных реакций фактор эквивалентности равен количеству отданных или принятых электронов в ходе реакции. Например,



поэтому $M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 158/5 = 31,6 \text{ г/моль экв}$



поэтому $M_{\text{ЭКВ}}((\text{NH}_4)_2\text{S}) = 104/2 = 52 \text{ г/моль экв}$

Взаимодействие между веществ подчиняется **закону эквивалентов**: *вещества взаимодействуют друг с другом в строго определенных равных эквивалентных количествах ($n_{\text{ЭКВ}}$)*. Математически выразить закон можно следующим образом:

$$aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$$

Например,

$$n_{\text{ЭКВ}}(A) = n_{\text{ЭКВ}}(B)$$

$$\frac{m(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)}$$

где $m(A)$ и $m(B)$ – массы взаимодействующих веществ A и B , $M_{\text{ЭКВ}}(A)$ и $M_{\text{ЭКВ}}(B)$ – их эквивалентные массы.

Если вещества находятся в газообразном состоянии, то для них можно использовать понятие **эквивалентного объема ($V_{\text{ЭКВ}}$)**, который рассчитывается как отношение молярного объема к фактору эквивалентности. Фактор эквивалентности учитывает валентность элемента и количество атомов в молекуле. Например,

$$V_{\text{ЭКВ}}(\text{O}_2) = 22,4/2 \cdot 2 = 5,6 \text{ л/моль экв}$$

Закон эквивалентов в этом случае запишется следующим образом:

$$\frac{m(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(A)} = \frac{V(B)}{V_{\text{ЭКВ}}(B)}.$$

Любое газообразное вещество характеризуется тремя основными параметрами: давлением P , объемом V и температурой T . Между этими величинами экспериментально было установлено строгое соотношение (*объединенный газовый закон*):

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2},$$

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = R = const.$$

Значение постоянной в уравнении зависит только от количества вещества газа. Для 1 моль газа постоянная называется **универсальной газовой постоянной (R)** – это работа, которая совершается при нагревании его на 1 °С:

$$P_0 V_0 = RT_0$$

$$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Для всех газов в любых количествах и для всех значений давления P , объема V и температуры T , при которых газы можно считать идеальными, справедливо **уравнение Клапейрона-Менделеева** (*уравнение состояния идеального газа*):

$$PV = \frac{m}{M} RT = nRT$$

Многие химические реакции, в том числе и газовые, проводятся при постоянных температуре и давлении. При этих условиях из уравнения Клапейрона-Менделеева следует, что в равных объемах любых газов или смеси газов при одинаковых внешних условиях (давлении и температуре) содержится одинаковое число химических частиц. Это есть ничто иное, как **закон Авогадро**. Отношение числа частиц вещества N к количеству вещества n называется **постоянной Авогадро (N_A)**. Эта величина характеризует число частиц любого вещества в количестве 1 моль:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$$

Следствием из закона Авогадро является то, что один моль любого газа или смеси газов при одинаковых условиях (P , T) занимает одинаковый объем. При нормальных условиях ($T_0 = 273,15 \text{ К}$, $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) один моль любого газа занимает объем 22,4 л. Согласно следствию из закона Авогадро молярная масса одного газа (M_1) может быть определена через его плотность по отношению к другому газу (D) и молярную массу второго газа (M_2):

$$M_1 = DM_2.$$

где D – относительная плотность газа (безразмерная величина).

Например:

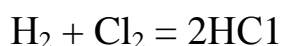
$$M_1 = 2D \quad \text{или} \quad M_1 = 29D,$$

где 2 – молярная масса водорода, г/моль;

29 – молярная масса воздуха, г/моль.

Из сказанного выше вытекает **закон объемных отношений** – при одинаковых давлении P и температуре T объемы V реагирующих газов и газообразных продуктов относятся между собой как целые числа.

Например:



один объем водорода и один объем хлора образуют два объема хлористого водорода;



два объема водорода и один объем кислорода – два объема водяного пара;



три объема водорода и один объем азота – два объема аммиака.

В табл. 3 приведены рассмотренные выше основные химические величины и их единицы измерения.

Таблица 3

Величины и единицы, используемые при химических расчетах

| Величина | | Единица | |
|----------------------------------|------------------|--------------------------|-------------|
| наименование | обозначение | наименование | обозначение |
| Относительная атомная масса | A_r | безразмерная | – |
| Относительная молекулярная масса | M_r | безразмерная | – |
| Количество вещества | n | моль | моль |
| Эквивалент | \mathcal{E} | эквивалент | экв |
| Количество эквивалентов | $n_{\text{ЭКВ}}$ | моль эквивалент | моль·ЭКВ |
| Молярная масса | M | грамм на моль | г/моль |
| Эквивалентная масса | $M_{\text{ЭКВ}}$ | грамм на моль эквивалент | г/моль·ЭКВ |
| Молярный объем | V_m | литр на моль | л/моль |
| Эквивалентный объем | $V_{\text{ЭКВ}}$ | литр на моль эквивалент | л/моль·ЭКВ |
| Относительная плотность газа | D | безразмерная | – |

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое атом, молекула, простое и сложное вещество?
2. В чем разница между степенью окисления и валентностью?
3. Как можно записывать химические реакции?
4. Что утверждает сохранения массы и энергии?
5. Что называется атомной единицей массы?
6. Дать определение понятий атомная масса, молярная масса.
7. Что называется эквивалентом?
8. Каким образом определяют эквивалентные массы веществ?
9. Что такое моль? Дать определение понятия.
10. Что такое молярный объем?
11. Что такое эквивалентный объем?
12. Чему равен эквивалентный объем водорода, кислорода?
13. Как определить эквивалентный объем любого газа при нормальных условиях?
14. Дать определение закона эквивалентов.
15. Написать математическое выражение закона эквивалентов.

Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

2.1. Атом. Строение атома

Все мельчайшие объекты материи объединены групповым названием – *элементарные частицы*. Например, фотон, электрон. Они являются составными частями атомов вещества. Во всех процессах элементарные частицы ведут себя как точечные частицы, размерами которых можно пренебречь. В этом их отличие от *фундаментальных частиц*, которые имеют конечные размеры ($\sim 10^{-6}$ нм). Размерами этих частиц при различного рода взаимодействиях нельзя пренебречь. К фундаментальным частицам относят составные части атомов; объекты материи, преобразующиеся в атомы элементов в процессе взаимодействия друг с другом, например протон, нейтрон. В учебной литературе часто фундаментальные частицы включают в элементарные частицы.

Атом – это наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его химических свойств и способная к самостоятельному существованию. Он представляет собой устойчивую электронейтральную систему, состоящую из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Практически вся масса атома сосредоточена в *атомном ядре*, которое находится в центральной его части. Ядро состоит из *нейтронов* и *протонов* (исключение – ядро изотопа атома водорода (протия), состоящее из одного протона), которые объединяют под общим названием – *нуклоны*. **Нейтрон** (1_0n) – это электрически нейтральная частица со спином $1/2$ и массой покоя $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. **Протон** (1_1p) – это стабильная элементарная частица с единичным положительным электрическим зарядом, массой покоя $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Стабильность протона составляет $10^{30} - 10^{32}$ лет. Положительный заряд атомного ядра равен числу входящих в него протонов, а величина заряда атомного ядра (Z) определяет *атомный* (порядковый) номер элемента в *Периодической системе* и является осно-

вой *Периодического закона*. Атомы одного химического элемента имеют одинаковый заряд ядра, т.е. заряд ядра атома определяет принадлежность атома к определенному элементу. Атомное ядро занимает незначительную часть объема атома, его радиус около – $1 \cdot 10^{-6}$ нм, в то время как радиусы атомов в среднем достигают величины – $1 \cdot 10^{-1}$ нм.

Другой частицей, входящей в состав атома, является **электрон** – устойчивая элементарная частица, характеризующаяся массой, равной $1/1837$ массы протона, отрицательным зарядом -1, спином $1/2$ и магнитным моментом. Электрон, как и протон, обладает *элементарным электрическим зарядом*, который равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Различают внешние, внутренние, валентные, спаренные, неспаренные электроны.

Таким образом, основными частицами являются нейтрон, протон и электрон:

| Частица | Символ | Заряд | | Масса | |
|----------|-----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| | | Кл | относительная единица | кг | а.е.м. |
| Протон | 1_1p | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | +1 | $1,67 \cdot 10^{-27}$ | 1 |
| Нейтрон | 1_0n | 0 | 0 | $1,67 \cdot 10^{-27}$ | 1 |
| Электрон | \bar{e} | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | -1 | $9,1 \cdot 10^{-31}$ | $1/1837$ |

Атом является составной частью простых и сложных веществ и характеризуется атомным номером, атомной массой, массовым числом.

Атомный номер есть ничто иное как порядковый номер элемента N_{nop} в Периодической системе. Он указывает заряд ядра его атомов Z , число протонов в ядре $N({}^1_1p)$, число электронов в атоме данного элемента $N(\bar{e})$:

$$N_{nop} = Z = N({}^1_1p) = N\bar{e}$$

Массовое число – это сумма числа протонов $N({}^1_1p)$ и нейтронов $N({}^1_0n)$ (нуклонов) в ядре атома конкретного элемента:

$$A = N({}^1_1p) + N({}^1_0n)$$

Массовое число обозначается цифрой вверху слева у символа химического элемента. Например, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{32}\text{S}$. Оно используется для характеристики изотопов и радиоактивных элементов. Массовое число

имеет целочисленные значения и практически совпадает с атомной массой ($A \approx A_r$).

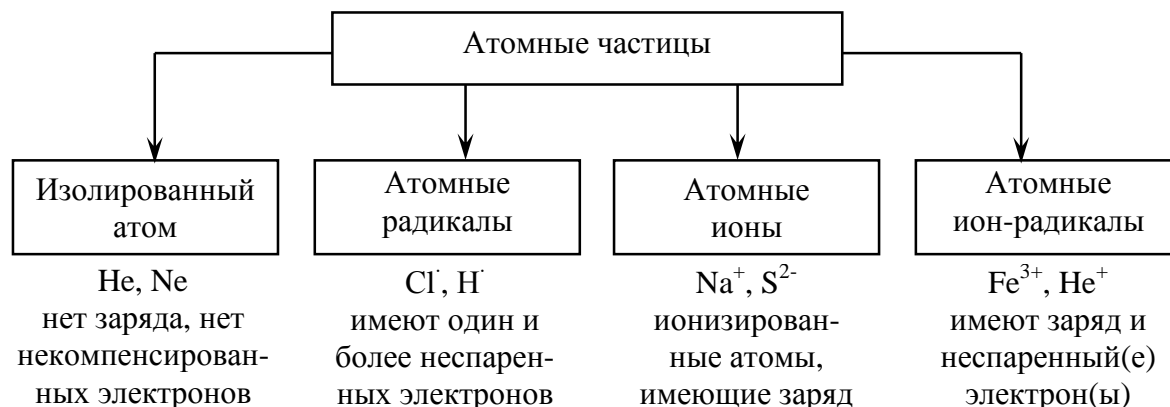
Существуют атомы одного химического элемента с одинаковым зарядом ядра, но разными массовыми числами – **изотопы**. Ядра изотопов содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. Изотопы занимают одно и то же место в Периодической системе элементов. Обозначаются с указанием соответствующего массового числа после названия химического элемента или слева вверху символа элемента. Например: углерод-12 или ^{12}C . Изотопы водорода имеют еще и индивидуальные названия: ^1H – протий, ^2H – дейтерий, ^3H – тритий. Атомные массы химических элементов, приводимые в Периодической системе, являются средними арифметическими массовых чисел природных изотопов с учетом их массовой доли в природе. Различают **стабильные** и **нестабильные (радиоактивные)** изотопы. Они встречаются в природе, а также могут быть получены искусственным путем с помощью ядерных реакций.

Стабильные изотопы – это изотопы, существующие в неизменном виде неопределенно долго. Например: протий, дейтерий. Из смеси стабильных изотопов состоят встречающиеся в природе элементы Периодической системы. В настоящее время известно более 300 стабильных изотопов. Нестабильными (радиоактивными) изотопами называют самопроизвольно распадающиеся со временем изотопы. Например, *периоды полураспада* (τ) изотопов: $\tau (^3\text{H}) = 12,26$ года; $\tau (^{14}\text{C})$ составляют 5680 лет.

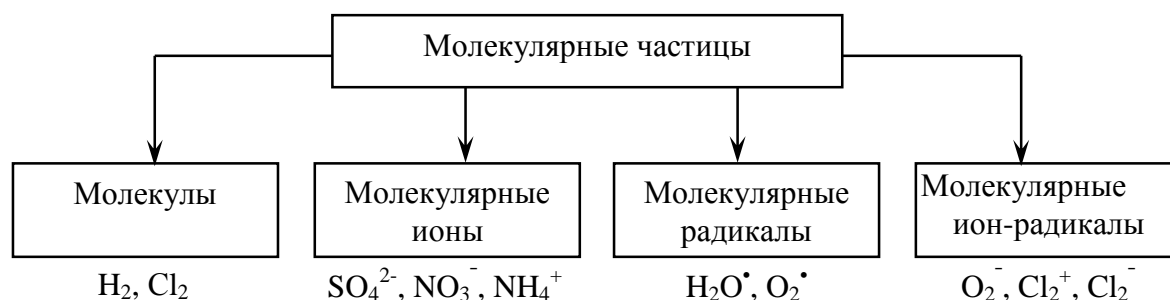
Если атомы разных химических элементов имеют суммарно одинаковое количество нейтронов и протонов, но различный заряд ядра и различные химические свойства, то они называются *изобары*. Например, ^{40}Ar , ^{40}K , ^{40}Ca .

Частицу, состоящую из одного атома называют *атомной частицей*. Каждая атомная химическая частица представляет собой систему взаимодействующих элементарных и фундаментальных частиц, состоящую из ядра и электронов. Среди атомных химических частиц различают: изолированные атомы, атомные ионы, атомные радикалы,

атомные ион-радикалы. Атомные химические частицы – исходный уровень химической организации материи.



Частицы, состоящие из двух и более атомов, называются *молекулярными химическими частицами*. Среди молекулярных частиц различают: молекулы, молекулярные ионы, молекулярные радикалы, молекулярные ион-радикалы.



2.2. Модели строения атомов

Первые доказательства сложного строения атома были получены при изучении процессов прохождения электрического тока через жидкости. Прямым доказательством же стало открытие А. Беккерелем в 1896 году *радиоактивности*, т.е. самопроизвольного распада некоторых элементов. Последовавшее за этим установление Э. Резерфордом природы α -, β -, и γ -лучей, образующихся при радиоактивном распаде (1899 – 1903 гг.), открытие, все тем же Э. Резерфордом, ядер атомов (1909 – 1911 гг.), определение Р. Милликенем в 1909 году за-

ряда электрона позволили Э. Резерфорду в 1911 году предложить одну из первых моделей строения атома.

Суть **планетарной модели строения атома Э. Резерфорда** сводится к следующему:

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее очень малую часть пространства внутри атома.

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточена в его ядре.

3. Вокруг ядра вращаются электроны, число которых равно положительному заряду ядра.

Однако несмотря на свою наглядность, планетарная модель имела и свои недостатки. Так электрон, двигаясь под воздействием центростремительной силы вокруг ядра с ускорением, должен был бы, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. Это привело бы к тому, что электрон должен был бы двигаться вокруг ядра по спирали и в конце концов упасть на него.

В 1913 году датский физик **Н. Бор** предложил свою теорию строения атома. При этом, как и Резерфорд, он считал, что электроны двигаются вокруг ядра. Однако к тому времени уже была доказана дискретность энергии электрона в атоме, что позволило Н. Бору сформулировать два необычных предположения (**постулаты Н. Бора**):

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго определенным (стационарным) круговым орбитам.

Радиус орбиты r и скорость электрона v связаны между собой *квантовым соотношением Бора*:

$$mvr = nh ,$$

где m – масса электрона, n – номер орбиты, h – универсальная постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

2. При движении по стационарным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии.

Таким образом, атом излучает или поглощает энергию (ΔE) только при переходе электрона с одной стационарной орбиты, обладающей энергией (E_1), на другую – с энергией (E_2):

$$\Delta E = h\nu,$$

где ν – частота излучения, h – универсальная постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

В последующие годы некоторые положения теории строения атома Бора были переосмыслены и дополнены. Теорию Бора сменила **квантово-механическая теория строения атома**.

Квантово-механическая теория основана на следующих положениях:

1. Электрон имеет двойственную природу. Он обладает свойствами и частицы, и волны. Как частица электрон имеет массу и заряд, но движение электронов – это волновой процесс. Электронам свойственно явление дифракции (поток электронов огибает препятствие). Длина волны электрона λ и его скорость v связаны *соотношением де Бройля*:

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

2. Положение электрона в атоме неопределенно. Это значит, что невозможно одновременно точно определить и скорость Dv электрона, и его координаты Dx в пространстве (**принцип неопределенности Гейзенберга**):

$$Dx \cdot m \cdot Dv > h/2$$

3. Электрон в атоме не движется по определенным траекториям, а может находиться в любой части околоядерного пространства. Однако вероятность нахождения электрона в различных частях этого пространства неодинакова. Моментальное положение электрона в любой части пространства вокруг ядра атома получило название **электронного облака** (рис.2), плотность которого определяется вероятностью нахождения электрона. Максимальная плотность электронного облака соответствует наибольшей вероятности нахождения электрона в данной области пространства вокруг ядра.

4. Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов, сумма которых равна *массовому числу*.

Таким образом, электрон находится не точно на боровской орбите, а в некотором объеме пространства, где электрону энергетиче-

ски наиболее выгодно находится. Согласно современной терминологии, энергетическое состояние электрона в атоме, молекуле, химическом соединении, характеризующееся определенными значениями *квантовых чисел*, называется **орбиталью**. Поскольку электрон имеет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда.

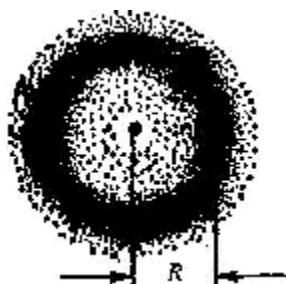


Рис. 2. Электронное облако атома водорода

Для описания движения электрона в атоме в квантовомеханической теории используется **волновая функция** (Ψ). В различных точках атомного пространства волновая функция принимает различные значения: $\Psi = \Psi(x, y, z)$, где x, y, z – координаты точки.

Связь волновой функции с потенциальной энергией электрона (E_{II}) и его полной энергией E описывается **волновым уравнением Шредингера**:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - E_{II})\Psi = 0,$$

где $\nabla^2\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$ – сумма вторых производных волновой функции Ψ по координатам x, y, z ; m – масса электрона; h – постоянная Планка.

Решение уравнения Шредингера возможно только при вполне определенных дискретных значениях энергии электрона.

Решением волнового уравнения являются различные волновые функции $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$, каждой из которых соответствует свое значение энергии: $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. Таким образом, квантование энергии микросистемы вытекает из решения волнового уравнения. Волно-

вая функция Y , которая является решением уравнения Шредингера, называется *орбиталью*.

Уравнение Шредингера имеет бесконечное множество решений. Чтобы эти решения имели смысл, должны удовлетворяться следующие требования:

1. Функция Y должна быть однозначной (иметь только одно значение в каждой точке, т. е. однозначно определять вероятность нахождения электрона в данной точке).

2. Функция Y должна быть непрерывной и конечной (должна обращаться в нуль там, где электрон не может находиться. Функция Y должна асимптотически приближаться к нулю при радиусе, стремящемся к бесконечности).

3. Функция Y должна быть нормированной. Это условие математически выражается уравнением:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2 du = 1$$

и требует, чтобы вероятность нахождения электрона где-либо в пространстве была равна единице. Эти три условия, налагаемые на функцию Y , эквивалентны постулатам Бора.

2.3. Квантовые числа

Наиболее важным следствием из квантовой механики является то, что вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается четырьмя **квантовыми числами** (n – главное, l – орбитальное, m_l – магнитное, m_s – спиновое) – это целые или полуцелые ($\pm 1/2$) числа, описывающие разрешенные дискретные состояния атомов и молекул (атомные и молекулярные орбитали). Квантовые числа определяют значения волновой функции, получаемые при решении волнового уравнения Шредингера.

Главное квантовое число (n) – характеризует энергетический уровень (общий запас энергии) и определяет размер электронного облака, т. е. среднее расстояние электрона от ядра; принимает целочис-

ленные значения $1, 2, 3, \dots, 7, \dots, \infty$, которые соответствуют номеру энергетического уровня. Таким образом, значение главного квантового числа соответствует номеру периода. Электроны первого уровня имеют наименьшую энергию ($n = 1$); чем больше n , тем большую энергию имеют электроны, тем слабее электрон связан с ядром.

Совокупность электронов атома с одинаковым значением главного квантового числа, т.е. электроны одного энергетического уровня, образуют электронный слой.

Орбитальное (побочное) квантовое число (l) характеризует энергию энергетического подуровня, определяет форму электронного облака атомных орбиталей, а также орбитальный момент. Подуровни, имеющие определенные численные значения l , обозначают буквами: $l = 0$ (***s*-подуровень**), $l = 1$ (***p*-подуровень**), $l = 2$ (***d*-подуровень**), $l = 3$ (***f*-подуровень**). Если $l = 0$ (*s*-орбиталь), то электронное облако имеет шаровидную форму (сферическую симметрию) и не обладает направленностью в пространстве. При $l = 1$ (*p*-орбиталь) электронное облако имеет форму гантели. Формы электронных облаков *d*-, *f*- и *g*- электронов намного сложнее (рис. 3, рис. 4). Орбитальное квантовое число принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$.

Число энергетических подуровней на каждом уровне равно номеру энергетического уровня. Например,

$$n = 1, l = 0;$$

$$n = 2, l = 0, 1.$$

Движение электрона по орбите вызывает появление магнитного поля. Состояние электрона, обусловленное орбитальным магнитным моментом электрона, характеризуется третьим квантовым числом – **магнитным (m_l)**. Это квантовое число характеризует энергию электрона в атоме и ориентацию орбитали в пространстве, т.е. является векторной величиной. В зависимости от орбитального магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения (как положительные, так и отрицательные) от $-l$ до $+l$, включая ноль. При заданном значении l число значений магнитного квантового числа равно $m_l = 2l + 1$. Число значений $2l + 1$ определяет число положений ор-

биталей одинаковой формы на подуровне, при $l = 1$ $m_l = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, при $l = 2$ $m_l = 2 \cdot 2 + 1 = 5$.

Графически изображение орбиталей в подуровнях s, p, d, f представляется в виде ячеек:

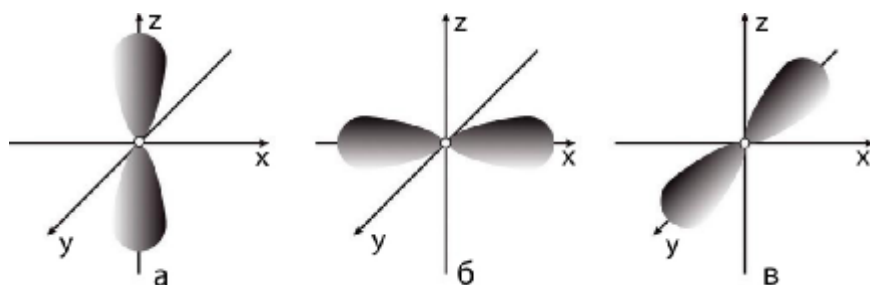
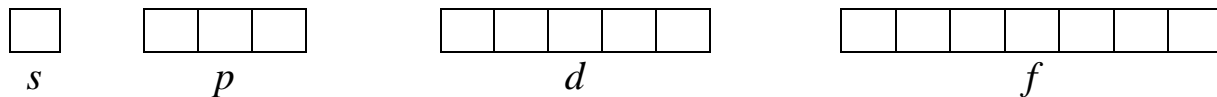


Рис. 3. Электронные p-облака ($l = 1$): а – $2p_z$ -орбиталь; б – $2p_x$ -орбиталь; в – $2p_y$ -орбиталь

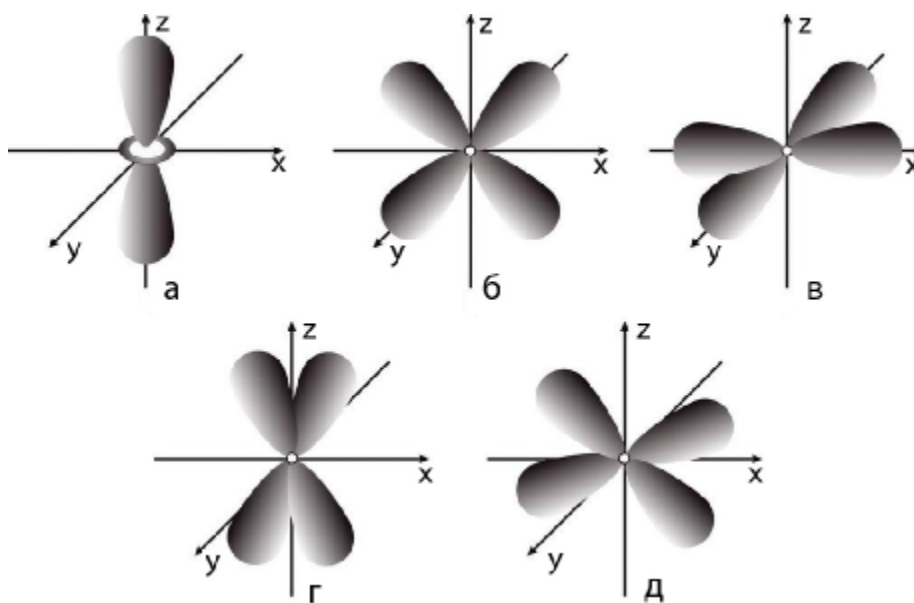
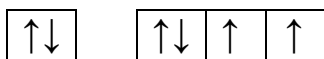


Рис. 4. Электронные d-облака ($l = 2$): а – $3d_z^2$ -орбиталь; б – $3d_{xz}$ -орбиталь; в – $3d_{xy}$ -орбиталь; г – $3d_{yz}$ -орбиталь; д – $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталь

Собственный момент количества движения электрона в атоме, молекуле, кристалле характеризует **спиновое квантовое число (m_s)**. Оно указывает ориентацию электронного спина по отношению к магнитному полю. Это квантовое число может принимать только два

значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. На графических схемах электроны с разными значениями m_s обозначают стрелками: \downarrow либо \uparrow .

Например,



Электроны одной атомной или молекулярной орбитали имеют противоположно направленные спины. Два электрона, спиновые квантовые числа которых имеют противоположные знаки, называют электронами с *антипараллельными спинами*.

В табл. 4 приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне и подуровне.

Таблица 4

Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

| Квантовый | | | | магнитное квантовое число | число квантовых состояний (орбиталей) | | максимальное число электронов | |
|-------------|-----------------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| уровень | | подуровень | | | в подуровне $(2l+1)$ | в уровне n^2 | в подуровне $2(2l+1)$ | в уровне n^2 |
| обозначение | главное квантовое число n | обозначение | орбитальное квантовое число l | | | | | |
| K | 1 | s | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| L | 2 | s | 0 | 0 | 3 | 4 | 2 | 8 |
| | | p | 1 | -1; 0; +1 | | | | |
| M | 3 | s | 0 | 0 | 5 | 9 | 2 | 18 |
| | | p | 1 | -1; 0; +1 | | | | |
| | | d | 2 | -2; -1; 0; +1; +2 | | | | |
| N | 4 | s | 0 | 0 | 7 | 16 | 2 | 32 |
| | | p | 1 | -1; 0; +1 | | | | |
| | | d | 2 | -2; -1; 0; +1; +2 | | | | |
| | | f | 3 | -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3 | | | | |

2.4. Основные принципы распределение электронов по энергетическим уровням

Главнейший принцип, характеризующий энергетику электронов в атоме и атома в целом, справедливый и для молекул – это **принцип наименьшей энергии**: в устойчивом состоянии электроны находятся на наиболее низких энергетических уровнях и подуровнях, т.е. каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной (что отвечает наибольшей связи его с ядром).

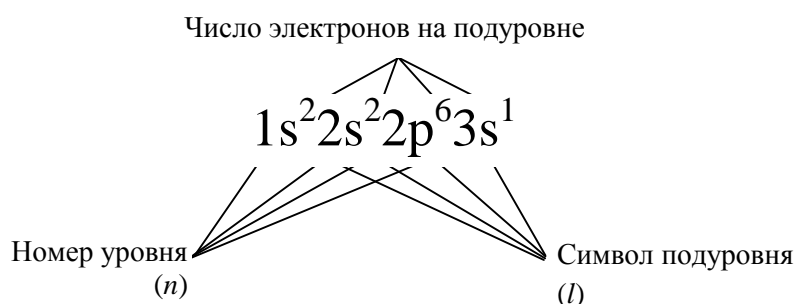
Так как энергия электрона в основном определяется значениями главного n и побочного l квантовых чисел, то сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма $(n + l)$ меньше (**первое правило Клечковского**). Значит, $4s$ -подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень $3d$ -подуровень.

В случае, если сумма $(n + l)$ для двух электронов одинакова (например, для $3d$ - и $4p$ -подуровней $n + l = 5$), то сначала электроны занимают атомную орбиталь, соответствующую меньшему n (**второе правило Клечковского**). Следовательно, вначале будет заполняться $3d$ -орбиталь, затем – $4p$ -орбиталь.

Согласно правилу Клечковского, заполнение энергетических уровней и подуровней идет в такой последовательности:

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

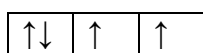
Распределение электронов в атомах элементов по энергетическим уровням и подуровням называется **электронной формулой** (конфигурацией). Так, например, для атома натрия электронная конфигурация будет выглядеть следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, т.е.



Правило Клечковского не абсолютно, так как не учитывает, что спаренные электроны имеют большую энергию, чем неспаренные. Так в атоме хрома, кроме появления очередного электрона на $3d$ -орбитали, на ту же орбиталь переходит один из $4s$ -электронов (так называемый «проскок электрона»). В следующем атоме марганца этот электрон возвращается обратно. Электронная формула хрома должна быть $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$. Однако на внешнем уровне у атома хрома не два электрона, а один: второй электрон «проскочил» на d -подуровень второго снаружи уровня. В таком случае расположение электронов у атома хрома такое: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Аналогичный проскок у серебра и золота, меди и никеля. Это связано с повышенной энергетической устойчивостью электронных структур, отвечающих полностью занятым энергетическим подуровням. Проскок электрона наблюдается также у ниобия, палладия, платины.

Правило Хунда (Гунда). При формировании электронного подуровня электроны заполняют максимальное число свободных орбиталей так, чтобы суммарное значение их спина было наибольшим.

Например, для атома кислорода на $2p$ -подуровне, согласно правилу Хунда, четыре электрона размещаются следующим образом:



В этом случае число неспаренных электронов и суммарное значение их спина будет максимальным. Знак суммы при этом значения не имеет. Такое заполнение атомных орбиталей электронами соответствует *принципу наименьшей энергии*. Правило Хунда выполняется и при заполнении электронами *молекулярных орбиталей*.

В соответствии с **принципом Паули** на одной атомной орбитали могут находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Поскольку энергетическое состояние электрона полностью определяется квантовыми числами, то принцип Паули можно сформулировать так: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел, т. е. каждый электрон в атоме имеет свой набор квантовых чисел. Следовательно,

для атомной s -орбитали максимальное число заполняющих ее электронов равно двум, для p -орбиталей – шести, для d -орбиталей – десяти, для f -орбиталей – четырнадцати.

Электрон в атоме или молекуле может находиться в низшем или более высоком энергетическом состоянии. В первом случае говорят об основном (**невозбужденном**) состоянии атома или молекулы, во втором – о **возбужденном**.

Все сказанное относится к основному состоянию атома. В возбужденном состоянии (когда атому придана дополнительная энергия) работает только принцип Паули.

Таким образом, с учетом всех правил заполнения электронных подуровней электронная конфигурация, например, для атомов калия и железа запишется так:



Электроны, находящиеся на последнем $4s$ -подуровне (у калия и железа) называются **внешними**. Они имеют максимальную энергию и способны принимать участие в образовании химической связи. Такие электроны еще называют **валентными**. В атомах элементов главных подгрупп (А) все валентные электроны находятся на последнем энергетическом уровне, и их число равно номеру группы. Однако, в атомах элементов побочных подгрупп (В) на последнем энергетическом уровне находится *не более двух* электронов, остальные валентные электроны находятся на *предпоследнем* энергетическом уровне. Общее число валентных электронов также, как правило, равно номеру группы. Например, для атома кислорода валентные электроны – $2s^2 2p^4$, а для атома марганца – $3d^5 4s^2$.

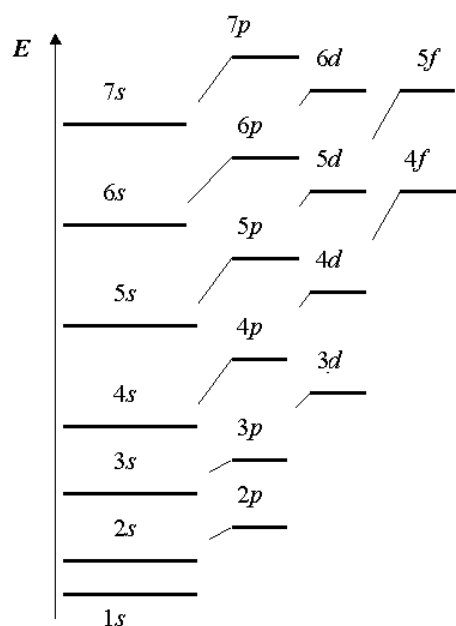


Рис. 5. Энергетическая диаграмма электронных подуровней

Для наглядного представления энергетического состояния электронов в атоме используют энергетические диаграммы, т.е. схемы последовательного расположения уровней энергии (атомных орбиталей) в атоме. На рис. 5. представлена энергетическая диаграмма, показывающая последовательность энергии электронных подуровней.

2.5. Периодический закон. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Фундаментальный закон естествознания был открыт и сформулирован русским химиком Д. И. Менделеевым в 1869 г.: *свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.* Однако, физический смысл закона долго оставался непонятным, поскольку в то время отсутствовали какие-либо представления о сложном строении атома. Данные о строении ядра и о распределении электронов в атоме позволили по-новому рассмотреть периодический закон и представить современную формулировку: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.*

Физический смысл периодического закона заключается в периодическом изменении свойств элементов в результате периодически возобновляющихся подобных электронных оболочек атомов при последовательном возрастании значений главного квантового числа.

На основе открытого Д. И. Менделеевым периодического закона им была создана **Периодическая система элементов Д. И. Менделеева**, т.е. система классификации химических элементов. Периодическая система основана на периодической зависимости физических и химических свойств элементов от заряда ядра их атома и позволяет выявлять связи между химическими элементами, отражающие их сходство и различие.

Графическим представлением периодической системы элементов (периодического закона) является *периодическая таблица*, состоящая из периодов и групп. Различают короткую и длинную форму пе-

риодической таблицы. В короткой форме периодической таблицы большие периоды записываются в две строки, при этом образуются главные и побочные подгруппы. В длинной форме периодической таблицы каждый период записан в одну строку. В настоящее время все чаще используется длинная форма периодической таблицы Д. И. Менделеева (см. приложение).

Для p -, d - и f -элементов в горизонтальном ряду Периодической системы элементов Д. И. Менделеева наблюдается дополнительная периодичность. *Внутренняя горизонтальная периодичность* элементов обусловлена двухэтапным заполнением электронами p -, d - и f -орбиталей. Первый этап заключается в заполнении орбиталей электронами с одинаковым спином, второй – с противоположным значением спина.

Для периодической системы элементов характерна также *вторичная периодичность элементов*, т.е. немонотонное изменение свойств элементов и их соединений сверху вниз в одной группе периодической системы элементов. Вторичная периодичность элементов объясняется сжатием радиуса атома вследствие заполнения электронами глубинных d - и f -подуровней и экранирования ими ядра атома. Вторичная периодичность элементов наблюдается также и для соединений одного элемента.

Период в периодической системе представляет собой совокупность химических элементов, горизонтально и последовательно расположенных в Периодической таблице элементов в порядке возрастания заряда ядра их атомов. Каждый период начинается щелочным металлом и завершается инертным газом. Исключение представляет первый период: он состоит из двух элементов – водорода и гелия. Всего периодическая таблица содержит *7 периодов*: из них 1, 2, 3 называются *малыми* (короткими), а 4, 5, 6, – *большими* (длинными). Последние периоды делятся на ряды при изображении таблицы в короткой форме.

Номер периода соответствует числу энергетических уровней в электронной оболочке атомов всех элементов данного периода. Началу периода соответствует начало заполнения элементами нового

энергетического уровня в атомах. Численно номер периода равен значению главного квантового числа внешних электронов атомов элементов рассматриваемого периода.

В пределах одного периода, начиная с третьего, размещается **вставная декада** состоящая из *d*-элементов. Декада представляет собой совокупность десяти химических элементов одного периода, характеризующихся последовательным заполнением в их атомах одного *d*-подуровня. Например, в четвертом периоде это элементы: ${}_{21}\text{Sc}$ – ${}_{30}\text{Zn}$ в пятом периоде: ${}_{39}\text{Y}$ – ${}_{48}\text{Cd}$; в шестом периоде: ${}_{57}\text{La}$, ${}_{72}\text{Hf}$ – ${}_{80}\text{Hg}$ и т. д.

Совокупность химических элементов, расположенных в таблице Д. И. Менделеева вертикально и обладающих близкими свойствами, называется **группой**. Группы обозначаются римскими цифрами I – VIII. Каждая группа подразделяется на *главную* (A) и *побочную* (B) **подгруппу**. Атомы элементов одной подгруппы на внешних энергетических уровнях имеют, как правило, одинаковое число электронов. Главная подгруппа содержит элементы малых и больших периодов (металлы и неметаллы). Побочная подгруппа содержит элементы только больших периодов (только металлы).

Например, главную подгруппу I группы (IA) составляют элементы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, а побочную подгруппу I группы (IB) составляют элементы Cu, Ag, Au.

Главную подгруппу VIII группы (VIIIA) образуют инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а побочную подгруппу (VIIIB) – триады: железа (Fe, Ru, Os); кобальта (Co, Rh, Ir); никеля (Ni, Pd, Pt).

Таким образом, в таблице общее число главных подгрупп определяется максимальным числом электронов на энергетическом уровне и равно 8. Число побочных подгрупп определяется максимальным числом электронов на *d*-подуровне переходных элементов и равно 10 в каждом из больших периодов.

Часто подгруппу называют общим названием элементов или по первому составляющему ее элементу. Например, подгруппа галогенов, подгруппа щелочных металлов, подгруппа азота (азот, фосфор,

мышьяк, сурьма), подгруппа кислорода (кислород, сера, селен, теллур, полоний), подгруппа хрома (хром, молибден, вольфрам).

В любой из главных подгрупп электронные конфигурации элементов аналогичны, т.е. на внешнем уровне имеется одинаковое количество электронов с одинаковой симметрией электронных облаков. Вследствие этого такие элементы обнаруживают большое сходство между собой, что конкретно проявляется в сходстве образуемых ими простых и сложных веществ. Иными словами, элементы одной главной подгруппы – **полные электронные аналоги**.

Хотя в пределах одной побочной подгруппы электронные конфигурации атомов могут несколько различаться вследствие перехода электронов между *d*- и *s*-подуровнями, это не ведет к существенным различиям в свойствах элементов. Поэтому элементы одной побочной подгруппы также являются между собой полными аналогами.

Атомы элементов I и II групп главных подгрупп (IA, IIA) периодической системы элементов относят к ***s*-элементам**, так как на внешней электронной оболочке имеют один ns^1 (подгруппа IA) или два (подгруппа IIA) *s*-электрона ns^2 . Элементы IA подгруппы называются *щелочными* металлами. К ним относятся: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций. В соединениях они проявляют степени окисления +1. Эти металлы отличаются высокой химической активностью, возрастающей с увеличением порядкового номера. Гидроксиды щелочных металлов называются щелочами и относятся к сильным основаниям и электролитам.

Элементы IIA подгруппы называются *щелочноземельными* металлами. К ним относятся: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. Они также являются сильными восстановителями, а в соединениях проявляют степень окисления +2. Гидроксиды некоторых щелочноземельных металлов относятся к щелочам. Щелочноземельные металлы обладают близкими физическими и химическими свойствами, особенно Ca, Sr и Ba. Свойства же бериллия и магния несколько отличаются от свойств щелочноземельных металлов: бериллий по свойствам похож на алюминий, магний – на цинк. Химическая

активность щелочноземельных металлов немного меньше, чем у щелочных металлов и возрастает от кальция к радию.

Некоторые *s*-элементы самовоспламеняются на воздухе, поэтому их относят к взрыво- и пожароопасным. Весь ряд *s*-элементов и их соединений токсичны.

Элементы с III по VIII группу главных подгрупп (IIIA – VIIIA) периодической системы элементов получили название ***p*-элементов**, так как атомы этих элементов на внешней электронной оболочке имеют от трех (подгруппа IIIA) – ns^2np^1 до восьми электронов (подгруппа VIIIA) – ns^2np^6 , где *n* – номер периода (главное квантовое число).

Среди *p*-элементов выделяют *непереходные металлы*, т.е. металлы главных подгрупп периодической системы элементов, имеющих близкие химические свойства. К непереходным металлам относятся: алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, сурьма, висмут, полоний. Все непереходные металлы проявляют металлические свойства и имеют переменную степень окисления (исключение Al, Ga, In), их оксиды являются амфотерными (исключение оксиды Tl, In). Гидриды непереходных металлов газообразны и склонны к полимеризации.

Элементы побочных подгрупп периодической системы, в атомах которых происходит заполнение *d*- или *f*-подуровня, относятся к ***d*- и *f*-элементам**. В периодической системе *f*-элементы выделяют два дополнительных семейства: *лантаноиды*¹ и *актиноиды*². Каждое из этих семейств содержит по 14 элементов. Они помещаются двумя горизонтальными рядами под основной таблицей. Все *d*- и *f*-элементы относятся к переходным металлам.

В VIII группе главной подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева находятся **благородные (инертные) газы**: гелий

¹ Элементы, следующие за лантаном с атомными номерами 58 – 71, близкие по электронному строению атомов и химическим свойствам.

² Элементы, следующие за актинием с порядковыми номерами от 90 до 103, близкие по физическим и химическим свойствам, обладают радиоактивностью. В природе некоторые актиноиды встречаются преимущественно в рассеянном виде

(He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), радон (Rn). Кроме гелия, на внешней оболочке их атомы имеют восемь электронов – ns^2np^6 . Благодаря заполненной внешней оболочке, благородные газы моноатомны и, как считалось, химически инертны. Однако в последнее время открыты соединения инертных газов с фтором и кислородом, например XeO_3 . Известны также заряженные молекулярные частицы He_2^+ , Ne_2^+ и др. Из инертных газов высокой радиоактивностью обладает радон. Во Вселенной наиболее распространен гелий, в атмосфере Земли – аргон (0,934% по объему).

2.6. Периодические изменения свойств элементов

Периодичность свойств атомов элементов можно проиллюстрировать на самых разных характеристиках. Основными из них являются: радиус атома, потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность атома, степени окисления и физические свойства (плотность, температуры плавления и кипения).

Рассмотрим закономерности изменения некоторых свойств атомов элементов в периодической системе.

1. **Атомный радиус (R).** *Радиусом атома* называют расстояние от центра атома до главного максимума плотности внешнего электронного слоя. Он характеризует атом в основном (невозбужденном) состоянии. В реальных молекулах простых веществ за атомный радиус принимают половину межъядерного расстояния между двумя взаимодействующими атомами. Значения атомных радиусов элементов находятся в периодической зависимости от атомного номера элемента. В периодах слева направо радиус атомов уменьшается, так как увеличивается заряд ядра, а следовательно, увеличивается притяжение электронов к ядру. В наибольшей степени это проявляется у s - и p -элементов. В группах сверху вниз прослеживается увеличение атомного радиуса.

2. **Потенциал (энергия) ионизации (I).** *Энергия ионизации* – это энергия, необходимая для удаления электрона из атома на бесконечно большое расстояние. Выражается в электрон-вольтах (эВ) или в

кДж/моль. В периодах периодической системы энергия ионизации слева направо увеличивается. Однако эта тенденция в ряде случаев нарушается, что связано с особенностями строения электронных структур. Так как в главных подгруппах сверху вниз увеличивается радиус атомов, потенциал ионизации в этом направлении уменьшается. В побочных подгруппах заряд ядра увеличивается, а радиусы атомов практически не изменяются, что приводит к увеличению энергии ионизации.

3. **Сродство к электрону (E).** Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому, получила название *сродство к электрону*, которое выражается в кДж/моль. В периодах слева направо энергия сродства к электрону увеличивается, т.е. максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов. В группах же сверху вниз – уменьшается.

Потенциал ионизации и сродство к электрону являются мерой окислительно-восстановительной способности атома.

4. **Окислительно-восстановительные свойства.** *Окислительные свойства* характерны для неметаллов и определяются способностью атома принимать электроны. *Восстановительными свойствами*, т.е. способностью отдавать электроны, обладают металлы. Таким образом, в периодах слева направо окислительные свойства увеличиваются, а восстановительные – уменьшаются. В группах сверху вниз окислительные свойства уменьшаются, восстановительные – увеличиваются.

5. **Электроотрицательность (ЭО).** Различают абсолютную и относительную электроотрицательность. **Абсолютная электроотрицательность** является свойством атомов данного элемента удерживать электроны. Это условная величина, которая характеризует способность связанного атома притягивать электроны, осуществляющие химическую связь. Количественно абсолютная электроотрицательность характеризуется потенциалом ионизации атома и его сродством к электрону и определяется как полусумма энергий ионизации и сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{I + E}{2}.$$

Величина, характеризующая способность атома притягивать электроны, осуществляющие химическую связь, называется **относительной электроотрицательностью (ОЭО)**. Она определяется относительно электроотрицательности атома лития. ОЭО атома любого элемента X можно рассчитать по формуле:

$$\text{ЭОЭ}(X) = \frac{\text{ЭО}(X)}{\text{ЭО}(\text{Li})}.$$

Относительная электроотрицательность – это важная характеристика элемента. Чем меньше значение ОЭО элемента, тем сильнее выражены его металлические свойства, чем больше – неметаллические. Разность значений ОЭО взаимодействующих атомов характеризует степень ионности образованной ими химической связи: с увеличением разности ($\Delta\text{ЭОЭ}$) степень ионности связи возрастает. Максимальное значение ОЭО по Полингу имеет фтор (4,0), минимальное – цезий (0,7). В периодах периодической системы элементов значения ОЭО элементов увеличиваются слева направо, в главных подгруппах – уменьшаются сверху вниз. С увеличением порядкового номера элемента значения ОЭО изменяются периодически. Изменение значений ОЭО подтверждает характер изменения свойств элементов в периодах и группах. Значения ОЭО для некоторых элементов главных подгрупп (кроме инертных газов) приведены в приложении.

6. **Плотность простых веществ.** Плотность простых веществ находится в периодической зависимости от атомного номера элементов. Щелочные металлы имеют минимальные значения плотности, самым тяжелым элементом является осмий.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое изотоп, нейрон, электрон?
2. Чем определяется заряд ядра атома?
3. Чем определяется атомная масса элемента?
4. Дать определение понятиям изотоп, изобары, химический элемент.

5. В чем сущность двойственной природы электронов?
6. Написать уравнение Л. де Бройля.
7. Дать определение принципа неопределенности Гейзенберга. Написать его математическое выражение.
8. Каков физический смысл волновой функции?
9. Что характеризуют квантовые числа?
10. Какие значения принимают квантовые числа?
11. Какое квантовое число определяет число подуровней на уровне; число орбиталей на подуровне?
12. Какое квантовое число характеризует форму орбитали?
13. Что такое атомная орбиталь?
14. Какую геометрическую форму имеют *s*-, *p*-, *d*-орбитали?
15. Дать определение правила Клечковского.
16. Изобразить реальную последовательность расположения подуровней и уровней в атоме.
17. Дать определения принципа наименьшей энергии, правила Гунда, принципа Паули.
18. Чем отличается современная формулировка периодического закона от формулировки, предложенной Д.И. Менделеевым?
19. Что называют периодом и группой в периодической системе элементов?
20. На какие подгруппы делят группы?
21. Дать определение понятия полные электронные аналоги.
22. Как изменяются радиусы атомов по периодам и группам?
23. Что такое энергия ионизации и как она изменяется по периодам и группам?
24. Что такое сродство к электрону и закономерность его изменения по периодам и группам?
25. Что характеризует электроотрицательность?
26. Как изменяется по периодам и группам относительная электроотрицательность?

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

3.1. Химическая связь. Типы связей

Взаимодействие между атомами, ионами, молекулами или любыми комбинациями этих частиц, которое обусловлено совместным использованием их электронов, получило название **химической связи**. Необходимым условием возникновения химической связи между атомами и другими частицами является частичное перекрывание электронных облаков частиц, вступивших в контакт друг с другом (связывающихся частиц), сопровождающееся уменьшением полной энергии системы (молекула, комплекс, кристалл и т. д.).

Таким образом, химическая связь имеет *электростатическую природу*, она образуется в результате движения и перегруппировки электронов во взаимодействующих атомах. В образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и, следовательно, связанные с ядром наименее прочно, т.е. *валентные электроны*. Поэтому строение валентной электронной конфигурации атомов является определяющим фактором при образовании химической связи. При образовании молекулы атомы стремятся приобрести восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дуплет) оболочки, которые являются наиболее устойчивыми.

Причиной образования химической связи является понижение энергии системы химически связанных атомов по сравнению с суммарной энергией исходных атомов, составляющих данную систему. При образовании химической связи всегда происходит выделение энергии, так как энергия многоатомной системы всегда меньше, чем энергия изолированных атомов.

Образование химической связи может происходить несколькими способами, что приводит к различному строению молекул или веществ. В связи с этим различают несколько типов химической связи: ковалентную, ионную, металлическую, водородную и ван-дер-

ваальсову связи. В «чистом» виде перечисленные типы связи проявляются редко. В большинстве соединений имеет место наложение разных типов связей.

Любая химическая связь обладает определенными свойствами.

1. **Энергия связи (E)** – это количество энергии, которое требуется для разрыва химических связей в веществе количеством 1 моль. Энергия связи является количественной характеристикой прочности связи и характеризует разность энергий исходных атомов и образованной ими молекулы (табл. 5).

2. **Длина связи (l)** – это расстояние между центрами ядер атомов, образующих химическую связь, когда энергия системы минимальна. Способность сохранять свою длину при различных воздействиях определяет такая характеристика химической связи как ее жесткость. Длина связи зависит от кратности связи и *типа гибридизации*.

Кратность связи соответствует числу электронных пар, связывающих два атома. Чем больше кратность связи, тем больше энергия и меньше длина связи, а следовательно, тем прочнее связь: $l(\text{C}-\text{C}) > l(\text{C}=\text{C}) > l(\text{C}\equiv\text{C})$.

Таблица 5

Характеристики энергии связи некоторых молекул

| Молекула | Связь | Энергия связи, кДж/моль | Длина связи, нм | Кратность связи |
|-------------------------------|-------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| F ₂ | F–F | 139 | 0,142 | 1 |
| O ₂ | O=O | 494 | 0,121 | 2 |
| N ₂ | N≡N | 945 | 0,109 | 3 |
| C ₂ H ₆ | C–C | 351 | 0,154 | 1 |
| C ₂ H ₄ | C=C | 609 | 0,134 | 2 |
| C ₂ H ₂ | C≡C | 819 | 0,120 | 3 |

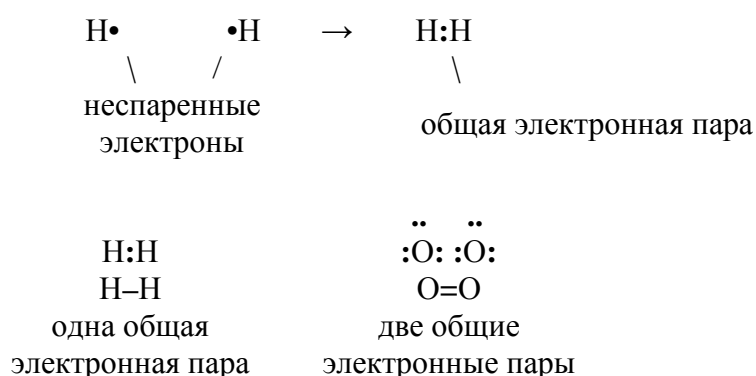
3.1.1. Ковалентная связь

Ковалентная связь – это тип химической связи, характеризующейся образованием общих для взаимодействующих атомов электронных пар. Образование общей электронной пары происходит при

взаимодействии атомов, которые имеют *неспаренные электроны* со спинами, направленными противоположно:



Образование ковалентной связи изображают с помощью электронных формул, в которых для простоты валентные электроны обозначают точками. В структурных формулах общую электронную пару изображают линией, что соответствует одной единице связи:



Возникновение ковалентной связи за счет образования электронных пар, принадлежащих обоим атомам, относится к *обменному механизму* образования связи. По обменному механизму на образование ковалентной связи каждый атом дает один или несколько неспаренных электронов, которые образуют общие электронные пары. *Число ковалентных связей, которые может образовать атом по обменному механизму, равно числу неспаренных электронов на валентном энергетическом уровне атома.*

Примером является образование ковалентной связи по обменному механизму в молекуле NH_3 .

Различают **ковалентную полярную** и **неполярную** связи. При образовании ковалентной *неполярной* связи одна или несколько электронных пар в одинаковой мере принадлежат обоим атомам (атомы с одинаковой электроотрицательностью). При возникновении ковалентной *полярной* связи электронные пары смещены к более электроотрицательному атому элемента (атомы элементов с отличающейся

ЭО), при этом образуется **диполь**, т.е. система из равных по величине и противоположных по знаку электрических зарядов $+\delta$ и $-\delta$, центры тяжести которых расположены на расстоянии l друг от друга (см. рис.6):



Рис. 6. Схема диполя

Для описания образования ковалентной химической связи в молекулах используют метод валентных связей или метод молекулярных орбиталей. Подробнее рассмотрим **метод валентных связей (МВС)**, основанный на результатах квантово-механических расчетов молекулы водорода.

Основные положения МВС:

1. Химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с противоположно направленными спинами. При этом происходит перекрывание электронных облаков, и между атомами возникает зона с повышенной электронной плотностью, что приводит к уменьшению энергии системы.

2. В пространстве связь располагается по кратчайшему расстоянию между атомами.

3. Из нескольких связей, образуемых данным атомом с другим атомом, наиболее прочной будет та связь, у которой перекрывание электронных облаков происходит по линии, проходящей через центры атомов.

Область пространства между ядрами с максимальной электронной плотностью соответствует химической связи. Эта область высокой электронной плотности с отрицательным зарядом притягивает к себе оба положительно заряженных ядра атомов водорода, в результате чего образуется химическая связь (рис. 7).

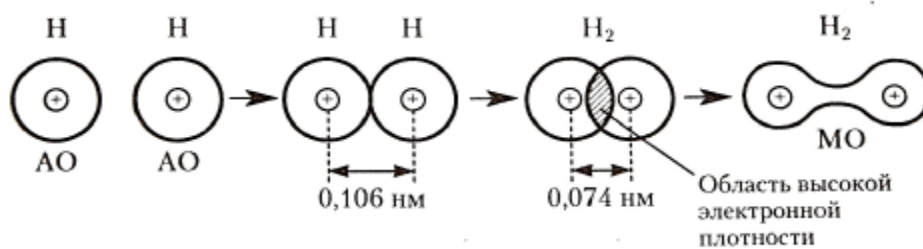


Рис. 7. Образование ковалентной связи при перекрывании атомных орбиталей водорода (МО – молекулярная орбиталь)

Ковалентная связь, образованная за счет максимального перекрывания атомных орбиталей по прямой линии, проходящей через центры ядер взаимодействующих атомов, получила название **σ -связь** (рис. 8).

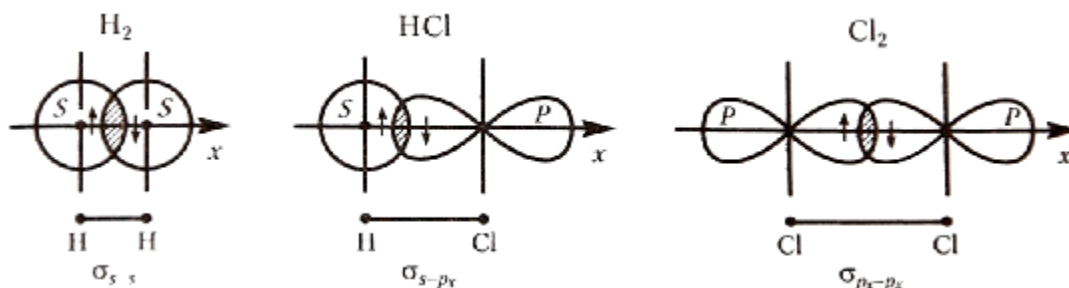


Рис. 8. Образование σ -связей в молекулах H_2 , HCl и Cl_2

Данный вид связи образуется одной парой электронов по обменному механизму. Примерами соединений, в которых имеются σ -связи, могут служить водород (H_2), бром (Br_2), хлороводород (HCl), этан (C_2H_6):



σ -связь является наиболее прочной, а следовательно она образуется в первую очередь. Если атом образует несколько связей, то σ -связь всегда одна, остальные – это π -связи.

Ковалентная химическая связь, образованная за счет максимального бокового перекрывания атомных орбиталей по обе стороны от прямой линии, проходящей через центры взаимодействующих атомов, называется **π -связью** (рис. 9). Этот вид связи, так же как и σ -связь, образуется по обменному механизму. Однако π -связь возникает только после образования σ -связи.

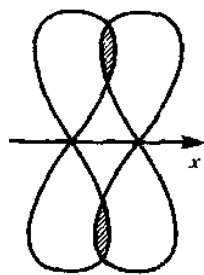


Рис. 9. Образование π -связи

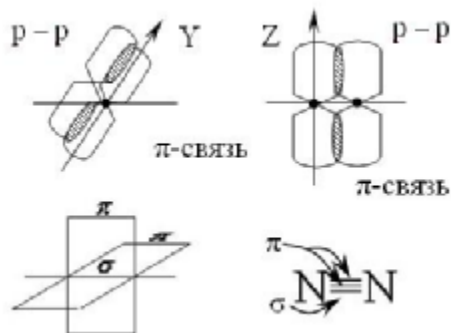


Рис. 10. Образование химических связей в молекуле азота

Примером соединений, в которых имеются π -связи, может служить молекула азота (N_2) (рис. 10).

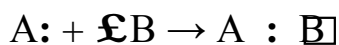
В химических соединениях между двумя атомами π -связей может быть больше одной.

Связь, состоящая из одной σ -связи и одной π -связи, называется *двойной связью*. Такая связь возникает между соседними атомами в химических соединениях за счет двух пар электронов. Графически двойная связь изображается двумя штрихами:

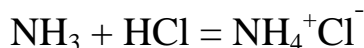


Химические соединения с двойной связью склонны к реакциям присоединения.

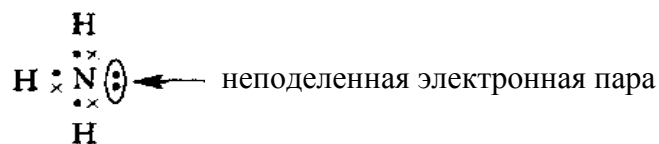
Другой механизм образования ковалентной химической связи, которая возникает за счет двухэлектронной пары, принадлежащей одному из атомов (*донору*), и свободной орбитали другого атома (*акцептора*), получил название **донорно-акцепторный механизм**:



По этому механизму химическая связь образуется за счет перекрывания вакантных орбиталей одной атомной частицы с заполненными орбиталями другой атомной частицы. Например, образование иона аммония (NH_4^+):



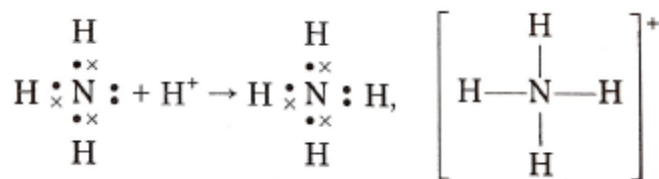
В молекуле аммиака у атома азота имеется неподеленная электронная пара:



Ион водорода H^+ имеет свободную орбиталь:



Образование иона аммония можно изобразить схемой:



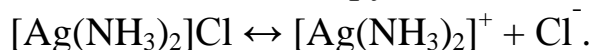
Атом азота N является донором электронной пары, а ион водорода H^+ является акцептором.

В ионе аммония все четыре ковалентные связи равноценны, но они образованы по разным механизмам: три связи – по обменному механизму и одна связь – по донорно-акцепторному. Следует отметить, что донорно-акцепторной связи как таковой не существует, а существует лишь *донорно-акцепторный механизм образования ковалентной химической связи*.

Донорно-акцепторный механизм лежит в основе образования химической связи между соединениями, составляющими *комплексный ион*, который является составляющей частью комплексных соединений. Характерными признаками комплексных соединений являются:

- наличие центрального положительно заряженного атома или иона-комплексообразователя, вокруг которого группируются другие анионы, молекулы, называемые лигандами;
- степень окисления (заряд) центрального иона обычно меньше, чем координационное число;
- донорно-акцепторный механизм образования химической связи между соединениями, составляющими комплексный ион.

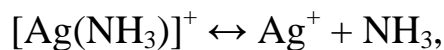
Растворяясь, комплекс диссоциирует по схеме:



Состояние равновесия компонентов при диссоциации или образовании комплексов характеризуется **константой устойчивости** комплексных соединений. Например:



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



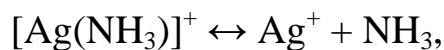
$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+},$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_1 K_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}.$$

Прочность комплексных соединений характеризуется **константой нестойкости** ($K_{\text{нест}}$). Например:



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



$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+},$$

$$K_{\text{нест}} = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

Чем меньше значение константы нестойкости комплексных соединений, тем более устойчив данный комплекс.

Ковалентная связь обладает следующими свойствами.

1. **Насыщаемость** химической связи определяется способностью атома образовывать определенное число ковалентных химических связей. Максимальное число ковалентных связей, которые может образовывать атом, равно числу орбиталей, которые использует атом для образования связей. Например, у атома азота на внешнем энергетическом уровне есть четыре орбитали (одна *s*- и три *p*-), сле-

довательно, атом азота может максимально образовывать четыре ковалентные связи.

2. **Направленность** – это характеристика ковалентной химической связи, которая между двумя взаимодействующими атомами располагается таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков. Иначе говоря, ковалентная связь имеет определенную направленность в пространстве.

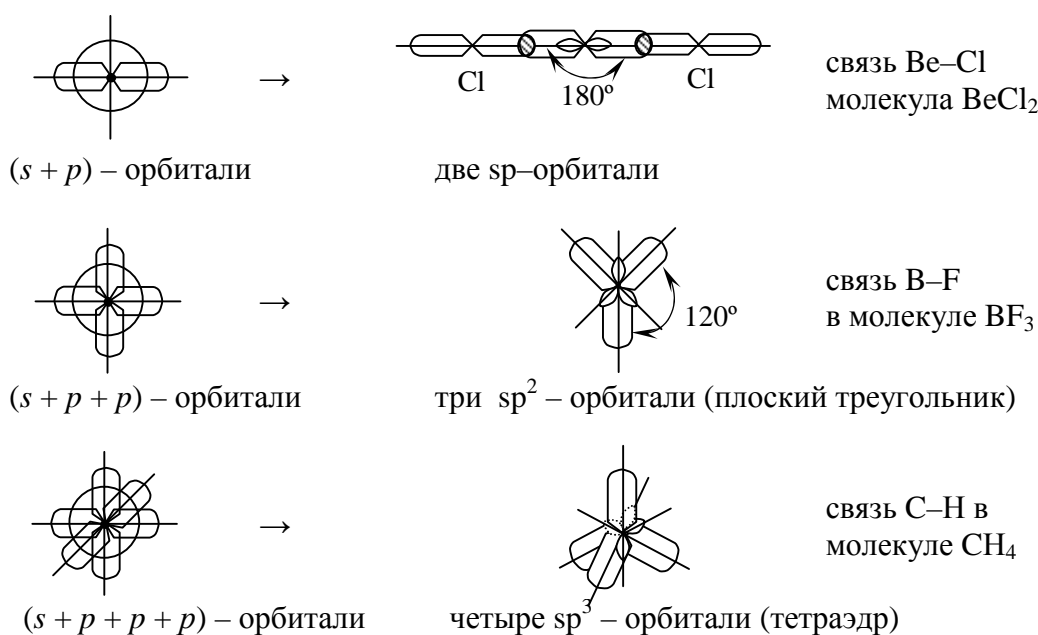
С этим свойством ковалентной связи связан процесс гибридизации. **Гибридизацией** называют перестройку атомных орбиталей при образовании молекул, приводящую к новым (гибридным) орбиталям. Тип гибридизации атомов, принимающих в ней участие, влияет на длину связи (табл. 5).

Таблица 5

Влияние типа гибридизации на длину связи

| Молекула | Связь | Гибридизация | l , нм |
|---------------------------------|-------|---------------|----------|
| $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ | C–C | $sp^3 - sp^3$ | 0,154 |
| $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_3$ | C=C | $sp^2 - sp^3$ | 0,151 |
| $\text{CH}\equiv\text{C--CH}_3$ | C≡C | $sp - sp^3$ | 0,146 |

Гибридизации подвергаются электронные облака только центрального атома. Гибридное состояние возникает тем легче и устойчивее, чем ближе энергия и степень перекрывания исходных орбиталей, соответственно. От типа гибридизации зависит пространственная структура молекулы.



Кроме рассмотренных, возможны и другие типы гибридизации валентных орбиталей и отвечающие им типы пространственной конфигурации молекул. Одна s -, три p - и одна d -орбитали приводит к sp^3d -гибридизации, в пространстве это – тригональная бипирамида, в случае sp^3d^2 -гибридизации – октаэдр.

Угол между направлениями двух химических связей получил название **валентный угол** или *угол связи*.

3. Характеристикой ковалентной связи, образованной разными атомами, является **полярность химической связи**. Чем больше по абсолютной величине разность значений ОЭО атомов, образующих химическую связь, тем эта связь более полярна.

4. **Полярность молекулы** зависит от симметричности распределения зарядов и геометрического строения молекулы.

Например, в молекуле CO_2 химическая связь $\text{C}=\text{O}$ является ковалентной полярной (общие электронные пары смещены к более электроотрицательному атому кислорода). Но молекула CO_2 является неполярной из-за линейного строения. Между направлениями связей $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды H_2O валентный угол равен $104,5^\circ$, что указывает на ее полярность.

3.1.2. Ионная связь

Ионная связь представляет собой предельный случай ковалентной полярной связи, возникает за счет электростатического притяжения между ионами, образованными путем полного смещения электронной пары к одному из атомов. Этот тип связи образуется, если разность электроотрицательностей атомов велика ($\Delta\text{ЭОЭ} > 1,9$ по шкале Полинга). Положительные ионы – *катионы* Na^+ , H^+ , Li^+ ; отрицательные ионы – *анионы* F^- , Cl^- , I^- . Элементы I и II группы Периодической системы дают катионы, а VI и VII групп – анионы.

В противоположность ковалентной связи ионная связь обладает *ненаправленностью* и *ненасыщаемостью*, так как электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и сила притяжения к иону одного заряда ионов с противоположным зарядом не за-

висит от направления, т.е. каждый ион может притягивать к себе большее число ионов другого знака, чем заряд этого иона (**ненасыщаемость**). Кроме того, два противоположно заряженных иона, связанных силами притяжения, не теряют возможности взаимодействовать с другими ионами и способны притягивать ионы противоположного знака в любом направлении (**ненаправленность**). Поэтому ионные связи характерны для ионных кристаллов, в которых каждый ион окружен ионами противоположного знака.

Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически более выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака.

Например, в кристалле NaCl каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- и, наоборот, каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ . В этом примере число 6 – это **координационное число иона** (рис. 11).

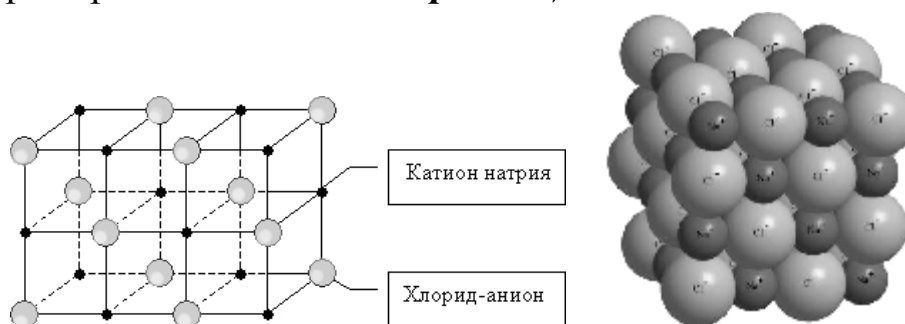


Рис. 11. Кристаллическая решетка хлорида натрия

Устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов, поэтому координационное число зависит не только от специфики электронной конфигурации элементов, но определяется и соотношением размеров ионов.

В реальных кристаллах идеальной ионной связи не реализуется. Например, у хлорида натрия связь лишь примерно на 80% ионная.

Помимо величины заряда и радиуса важной характеристикой иона являются его *поляризационные свойства*. У неполярных частиц (атомов, ионов, молекул) центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают. В электрическом поле происходит смещение электронных оболочек в направлении положительно заряжен-

ной пластины, а ядер – в направлении отрицательно заряженной пластины. Вследствие деформации частицы в ней возникает диполь, она становится полярной. Источником электрического поля в соединениях с ионным типом связи являются сами ионы. Поэтому, говоря о *поляризационных свойствах иона*, необходимо различать поляризующее действие данного иона и способность его самого поляризоваться в электрическом поле.

Поляризующее действие иона будет тем большим, чем больше его силовое поле, т. е. чем больше заряд и меньше радиус иона. В пределах подгрупп в Периодической системе элементов поляризующее действие ионов понижается сверху вниз, так как в подгруппах при постоянной величине заряда иона сверху вниз увеличивается его радиус. Поэтому поляризующее действие ионов щелочных металлов, например, растет от цезия к литию, а в ряду галоген-ионов – от йода к фтору. В периодах поляризующее действие ионов растет слева направо вместе с увеличением заряда иона и уменьшением его радиуса.

Поляризуемость иона, способность его к деформации растет с уменьшением силового поля, т. е. с уменьшением величины заряда и увеличением радиуса. Поляризуемость анионов обычно выше, чем катионов и в ряду галогенидов растет от фтора к йоду. На поляризационные свойства катионов оказывает влияние характер их внешней электронной оболочки. Поляризационные свойства катионов как в активном, так и в пассивном смысле при одинаковом заряде и близком радиусе растут при переходе от катионов с заполненной оболочкой к катионам с незаконченной внешней оболочкой и далее к катионам с 18-электронной оболочкой. Например, в ряду катионов Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} поляризационные свойства усиливаются.

Для анионов поляризационные свойства ослабевают в такой последовательности:



Результатом поляризационного взаимодействия ионов является деформация их электронных оболочек и, как следствие этого, сокра-

щение межоионных расстояний и неполное разделение отрицательного и положительного зарядов между ионами.

Процесс поляризации приводит к ослаблению степени ионности связи и приближает ее к полярной ковалентной связи.

Поляризация ионов оказывает заметное влияние на свойства соединений с ионной связью, понижая их температуры плавления и кипения, уменьшая электролитическую диссоциацию в растворах и расплавах и др.

Ионные соединения образуются при взаимодействии элементов, значительно различающихся по химическим свойствам. Чем больше удалены друг от друга элементы в периодической системе, тем в большей степени проявляется в их соединениях ионная связь.

3.1.3. Металлическая связь

Металлы объединяют свойства, имеющие общий характер и отличающиеся от свойств других веществ. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи – *металлической связи*.

Металлическая связь – это связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу. Металлическая связь и ковалентная связь имеют одинаковую природу: химическая связь осуществляется валентными электронами. В образовании металлической связи участвуют *делокализованные* электроны атомов металла, т.е. принадлежащие не определенным атомам металла, а всему кристаллу в целом.

В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов. Металлы имеют низкие энергии ионизации, в результате чего электроны легко отрываются от атомов и свободно перемещаются по всему объему кристалла. В результате в кристаллической решетке металла появля-

ются положительно заряженные ионы и свободные электроны. Благодаря свободному перемещению электронов металлы имеют высокие электропроводность и теплопроводность. Металлическая связь является **ненаправленной**, что является причиной пластичности металлов.

3.1.4. Межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей внутри молекул. В их основе, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

Силы Ван-дер-Ваальса (*ван-дер-ваальсово взаимодействие*) включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Силы Ван-дер-Ваальса – это силы, обеспечивающие межмолекулярное или межатомное взаимодействие без дополнительного обобществления электронной плотности взаимодействующих молекул (атомов). Указанное взаимодействие осуществляется за счет сил ориентационного, индукционного или дисперсионного происхождения. Данные силы возникают за счет электростатического притяжения полярных молекул, имеющих постоянный дипольный момент (*ориентационное взаимодействие*), наведенный (индуцированный) дипольный момент (*индукционное взаимодействие*), мгновенный дипольный момент (*дисперсионное взаимодействие*). Схематическое изображение ориентационного (а), индукционного (б) и дисперсионного (в) взаимодействия между молекулами показано на рис. 12.

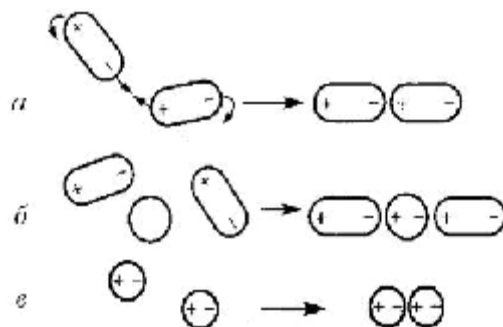


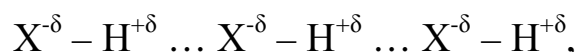
Рис. 12. Схематическое изображение взаимодействия между молекулами:
a – ориентационное; *б* – индукционное; *в* – дисперсионное

Ван-дер-Ваальсово взаимодействие заметно уступает силам остальных химических связей. Например, силы, удерживающие атомы хлора в молекуле хлора почти в десять раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl_2 между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор.

Характерной особенностью сил Ван-дер-Ваальса является их *универсальность*, так как они действуют между всеми атомами и молекулами без исключения. Однако эти силы проявляют себя только тогда, когда молекулы находятся на близких расстояниях друг от друга. Как правило, взаимодействие между молекулами возрастает с увеличением числа электронов в молекуле или атоме, т. е. приблизительно пропорционально их молярной или атомной массе. Разновидностью сил Ван-дер-Ваальса является *водородная связь*.

Водородная связь – это связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы за счет сил электростатического притяжения.

Например,



где X – один из наиболее электроотрицательных атомов (F, O, N, иногда Cl или S).

Энергия водородной связи приблизительно в 10 раз меньше энергии изолированной одинарной ковалентной связи и составляет несколько десятков кДж/моль. Благодаря образованию водородной связи вода, аммиак и фтороводород имеют температуры кипения и

плавления выше, чем у других водородных соединений элементов тех же групп.

Казалось бы, что наиболее прочная водородная связь должна была бы существовать у HF, так как фтор является наиболее электроотрицательным элементом. Однако самая высокая температура кипения у воды. Объясняется это тем, что каждая молекула воды может образовывать две водородные связи тогда как каждая молекула фтороводорода – только одну.

Существует два вида водородной связи: межмолекулярная и внутримолекулярная.

Межмолекулярная водородная связь возникает между разными молекулами. На рис. 13 представлены схемы образования межмолекулярных водородных связей для воды и аммиака.

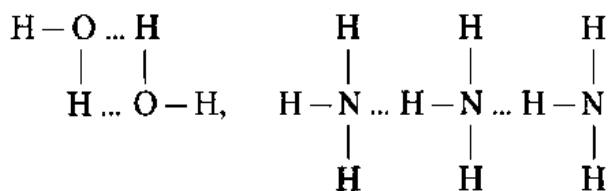


Рис.13. Схемы образования межмолекулярных водородных связей для воды и аммиака.

В результате образования водородных связей происходит ассоциация молекул, что приводит к изменению физических и химических свойств вещества: увеличивается его плотность, вязкость, температура кипения, температура плавления.

Внутримолекулярная водородная связь возникает внутри одной молекулы (рис. 14). Такой вид связи наблюдается у многих органических соединений сложного состава, в частности у белков. Внутримолекулярная водородная связь оказывает заметное влияние на химические и физические свойства веществ.

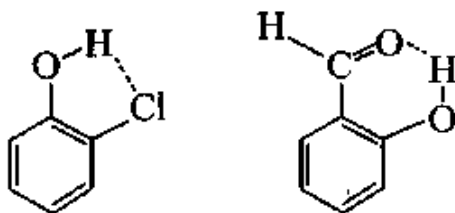


Рис. 14. Схема внутримолекулярной водородной связи

Межмолекулярные силы являются причиной образования *ассоциатов*, т.е. объединения атомных и молекулярных частиц (*ассоциация*). Различают атомные и молекулярные ассоциаты, способные к длительному существованию.

В результате различных взаимодействий, объединения коллоидных, атомных и молекулярных частиц (*агрегация*) образуются *агрегаты*, представляющие собой более сложные по сравнению с исходными образования. Примерами агрегатов могут служить органические соединения, неорганические вещества с различным типом кристаллической решетки (HgCl_2 , NaCl , Si), стекла.

3.2. Агрегатное состояние

Агрегатное состояние вещества определяется природой и величиной сил, действующих между атомами, молекулами или ионами вещества (частицами вещества), характеризующее взаимное расположение указанных частиц в пространстве и их способностью к перемещению. В зависимости от температуры и давления вещества могут находиться в *газообразном, жидком, твердом (кристаллическом, аморфном, стеклообразном) и плазменном состояниях*. Различают также *конденсированное состояние* вещества, объединяющее жидкое и твердое агрегатное состояние вещества (рис. 15).

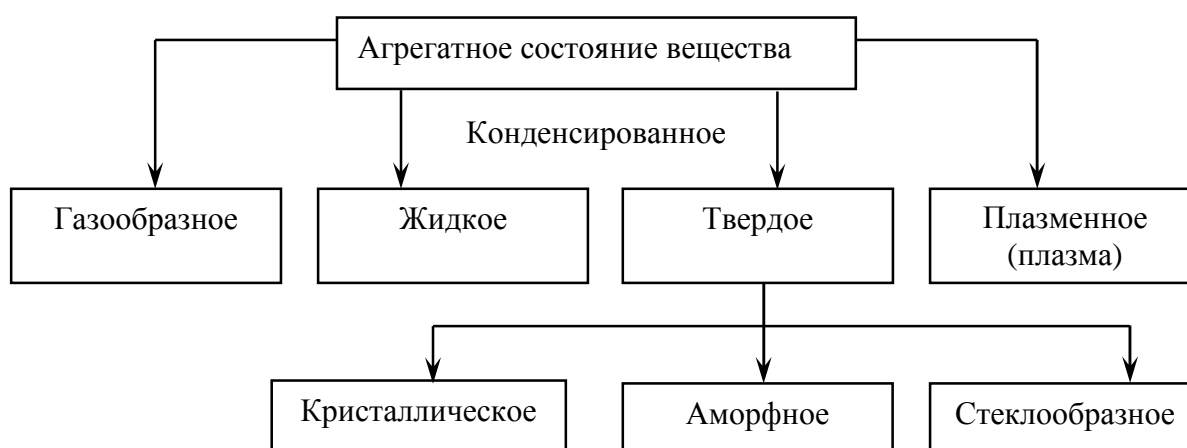


Рис. 15 Агрегатное состояние вещества

Газообразное состояние вещества, при котором его частицы движутся свободно и совершают беспорядочные движения, характерно для газов.

Жидкое состояние является промежуточным между газообразным и твердым.

Суммарное название жидкого и твердого состояния вещества получило название *конденсированного состояния* вещества.

Твердое состояние вещества характеризуется стабильностью формы и характером теплового движения атомных или молекулярных частиц, которые совершают малые колебания относительно положения равновесия.

Различают два состояния твердых веществ – кристаллическое и аморфное. Твердые тела, обладающие периодическим расположением и чередованием химических частиц в трехмерном пространстве, называются кристаллами. *Кристаллическое состояние* характеризуется упорядоченной структурой – *кристаллической решеткой*, которая представляет собой пространственный каркас, образованный пересекающимися прямыми линиями. Точки пересечения этих линий, в которых находятся атомные или молекулярные частицы, называются *узлами кристаллической решетки*.

Упорядоченность в кристаллах обуславливается правильным геометрическим расположением частиц, из которых состоит твердое тело во всем его объеме (дальний геометрический порядок). Каждое кристаллическое вещество при равновесных условиях образования имеет определенную характерную форму правильных симметричных многогранников. Определенное число химических частиц кристалла составляет его элементарную ячейку.

В соответствии с внешней геометрической формой и набором элементов симметрии кристаллы могут быть отнесены к одной из семи систем-сингоний (рис. 16).

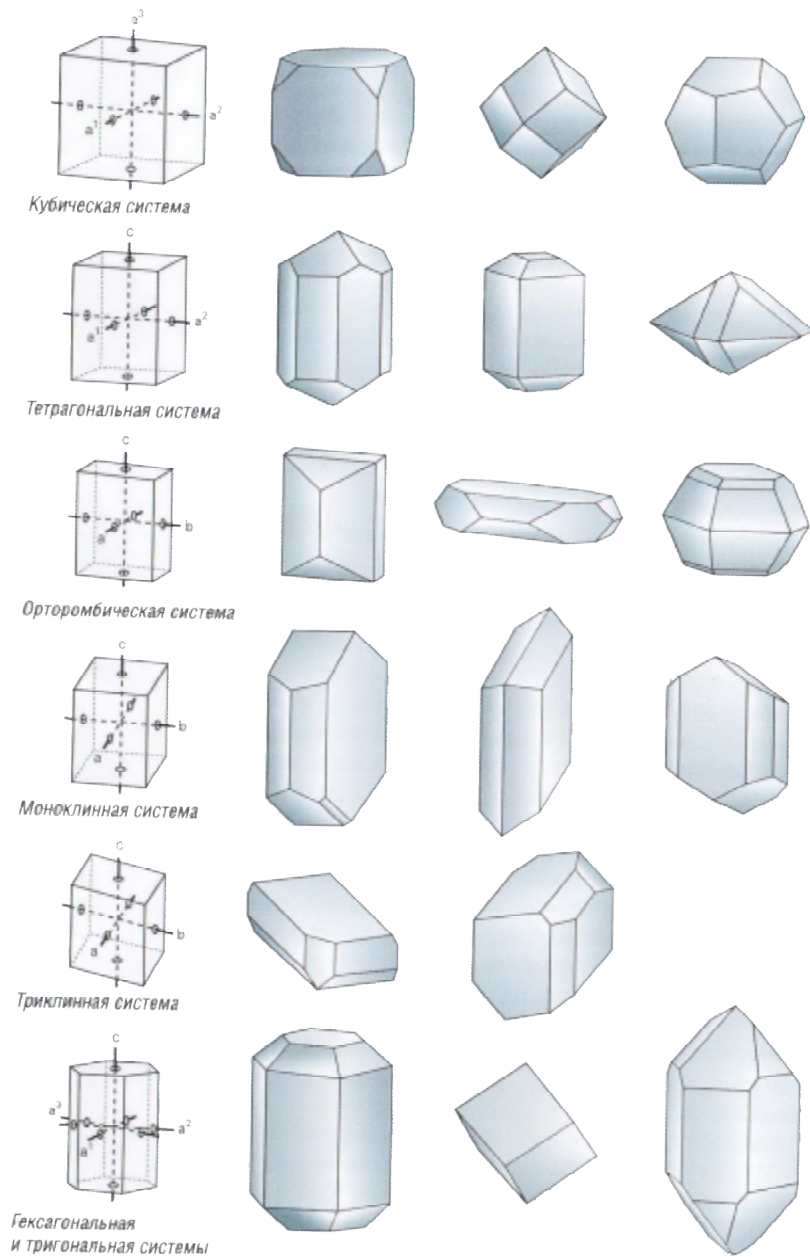


Рис. 16. Типы кристаллической решетки по способу расположения частиц

Одному и тому же типу кристаллической решетки может соответствовать несколько кристаллических структур.

По характеру химического взаимодействия между частицами кристаллические решетки подразделяются на *молекулярные*, *атомные*, *ионные* и *металлические*. Молекулярные решетки характеризуются тем, что в узлах их находятся молекулы, связанные вместе силами Ван-дер-Ваальса. В узлах атомных решеток находятся

нейтральные атомы, ковалентно связанные друг с другом. Такие решетки свойственны простым веществам (алмаз). Ионные решетки с чередующимися в узлах положительными и отрицательными ионами характерны для соединений с ионной связью; к ним относятся почти все соли, многие оксиды и другие вещества. Узлы решеток металлов заняты положительными ионами, а валентные электроны делокализованы по всему кристаллу.

Идеальное расположение атомов в кристаллах может нарушаться, что приводит к возникновению **дефектов в кристаллах** (*дефектов кристаллических решеток*). Дефекты кристаллов существенно влияют на свойства кристаллических веществ. В металлической кристаллической решетке дефекты бывают двух типов: *a* – **вакансия** (отсутствие атома или молекулы в узле кристаллической решетки), *б* – **внедрение атома** данного вещества или примеси в кристаллическую решетку (рис. 17). Такие дефекты называют *точечными*. Ионные кристаллы характеризуются **дефектами Шотки** (*в*) и **Френкеля** (*г*). Дефект по Шотки возникает, если ион покидает свою позицию в решетке и переходит на поверхность кристалла; а дефект по Френкелю – если ион переходит в междуузелья. Часто дефекты кристаллов подразделяют на точечные, линейные, поверхностные и объемные.

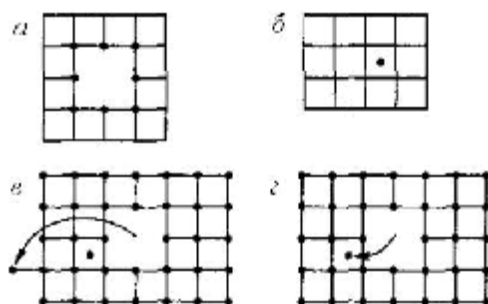


Рис. 17. Типы дефектов в металлической кристаллической решетке: *a* – вакансия (отсутствие атома в узле кристаллической решетки); *б* – внедрение атома в кристаллическую решетку; *в* – дефект по Шотки; *г* – дефект по Френкелю

Аморфные вещества не образуют правильной геометрической структуры, представляя собой структуры неупорядоченно расположенных молекул. В отличие от кристаллических веществ, имеющих определенную температуру плавления, аморфные вещества плавятся

в широком интервале температур. При нагревании они постепенно размягчаются, затем начинают растекаться и, наконец, становятся жидкими. К аморфным телам можно отнести стекла, смолы и большинство полимеров. Некоторые вещества могут находиться как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях, например, сера и оксид кремния (IV).

Для аморфных веществ характерна *изотропность* свойств, т.е. свойства тел одинаковы по всем направлениям, в то время как свойства кристаллов *анизотропны*.

Одно и же вещество способно существовать в нескольких кристаллических формах, называемых **полиморфными модификациями**, различающихся между собой структурой и свойствами. Причиной изменения свойств у различных модификаций является изменение характера межатомного взаимодействия. Полиморфизм у простых веществ называется *аллотропией*.

Аллотропия – это способность химического элемента существовать в виде двух или большего числа простых веществ, отличающихся по строению и свойствам, обусловленная либо образованием молекул с разным числом атомов (кислород O_2 и озон O_3), либо образованием различных кристаллических модификаций (углерод в виде алмаза, фуллеренов, графита). Формы простого вещества, образованные в результате аллотропии, получили название *аллотропные модификации* (рис. 18).



Рис. 18. Кристаллические решетки аллотропных модификаций углерода:
a – графита; *b* – фуллерена

Аллотропия представляет собой частный случай полиморфизма.

3.3. Зонная теория

Зонная теория – это квантовая теория твердого тела, позволяющая на основе зонных представлений объяснить основные физико-химические свойства металлов, диэлектриков и полупроводников.

В твердом теле существует спектр энергетических состояний электрона – энергетическая зона, которая включает в себя *валентную зону*, *зону проводимости* и *запрещенную зону*. **Валентной зоной** называется энергетическая зона с низшей энергией в твердом теле, целиком заполненная валентными электронами.

Пустая или частично заполненная электронами зона с почти непрерывными электронными уровнями энергии в твердом теле получила название **зоны проводимости**.

Между валентной и зоной проводимости располагается **запрещенная зона** – энергетический интервал, разделяющий валентную зону и зону проводимости в твердом теле – интервал запрещенных энергий. Величина запрещенной зоны является важной характеристикой твердого тела, так как в зависимости от ширины запрещенной зоны вещества подразделяются на проводники, полупроводники и изоляторы (диэлектрики). В *металлах* ширина запрещенных зон мала или равна нулю, так как валентная зона и зона проводимости в них перекрываются. Для *полупроводников* ширина запрещенной зоны находится в пределах – 0,1– 4,0 эВ (рис. 19а), для *изоляторов* – больше 4 эВ (рис. 19б).

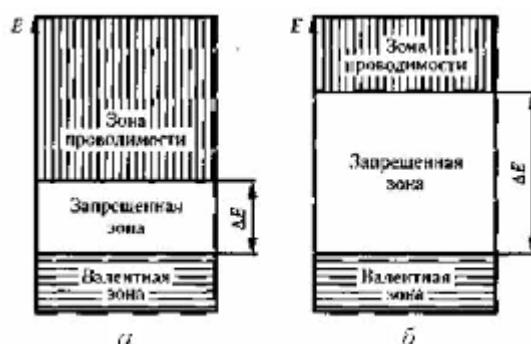


Рис. 19. Запрещенная зона для полупроводников (а) и для изоляторов (б)

Вопросы для самоконтроля

1. Какова природа химической связи?
2. Перечислите валентные химические связи.
3. Дайте определение ковалентной, ионной, водородной и металлической связи.
4. Какие химические связи называются полярными, а какие неполярными?
5. Дайте определение π - и σ -связей.
6. Что называется диполем?
7. По какой формуле можно рассчитать дипольный момент молекулы?
8. В каких единицах измеряют дипольные моменты?
9. Что называется гибридизацией связи?
10. Чем определяется геометрическая конфигурация молекул?
11. Каково влияние гибридизации на длину связи в молекуле?
12. Что характеризует кратность связи?
13. Объяснить различия между кристаллическим и аморфным состоянием вещества.
14. Что такое явление аллотропии?
15. В чем сущность зонной теории, и как с точки зрения зонной теории можно объяснить проводимость веществ?

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.1. Растворы. Общая характеристика

Растворами называются однородные (гомогенные) физико-химические системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия, не разделяющиеся на составные части со временем. Как правило, вещество, взятое в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать *растворителем*, а компонент, взятый в недостатке – *растворенным веществом*. Если оба компонента в чистом виде находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считают то вещество, которого больше в растворе. Для растворов электролитов растворителем всегда является вода, даже если ее и очень мало.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя растворы могут быть *газообразными* (воздух), *жидкими* (растворы солей в воде), *твердыми* (сплавы металлов).

Способность к образованию растворов выражена у разных веществ в различной степени. Одни вещества способны смешиваться друг с другом в любых количествах (вода и спирт), другие – в ограниченных (хлорид натрия и вода). Сущность процесса образования раствора можно показать на примере растворения твердого вещества в жидкости. С точки зрения молекулярно-кинетической теории растворение протекает следующим образом: при внесении в растворитель какого-либо твердого вещества, например, поваренной соли, частицы ионов Na^+ и Cl^- , находящиеся на поверхности кристалла, в результате колебательного движения, увеличивающегося при соударении с частицами растворителя, могут отрываться и переходить в растворитель. Этот процесс распространяется на следующие слои частиц, которые обнажаются в кристалле после удаления поверхностного слоя. Так постепенно частицы, образующие кристалл (ионы или молекулы), переходят в раствор.

В зависимости от количества растворенного вещества и внешних условий растворы могут быть насыщенными, ненасыщенными и пересыщенными, концентрированными и разбавленными. В зависимости от состава растворенного вещества растворы могут иметь кислую, нейтральную или щелочную среду. По способности проводить электрический ток различают растворы электролитов и неэлектролитов. Растворы – частичный случай дисперсных систем. Занимая промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями, растворы по своей природе и основным признакам ближе к последним.

Растворение – это физико-химический процесс образования раствора, завершающийся равномерным распределением частиц одного вещества между частицами другого и сопровождающийся тепловыми эффектами.

Способность вещества растворяться в том или ином растворителе с образованием однородной системы получила название **растворимость**. Абсолютно нерастворимых веществ не существует. Если растворимость вещества очень мала, то считают, что данное вещество в данном растворителе нерастворимо. Мерой растворимости служит состав (концентрация) насыщенного раствора. Растворимость веществ зависит от природы вещества и растворителя, от температуры и давления (для газов), от присутствия в растворителе посторонних веществ.

При повышении температуры растворимость большинства твердых веществ, как правило, увеличивается. Растворимость газов при повышении температуры уменьшается, но увеличивается при повышении давления.

В зависимости от способности растворяться в воде вещества делятся на *хорошо растворимые* [Р], *малорастворимые* [М] и практически *нерастворимые* [Н] (см. приложение). Примерами практически нерастворимых веществ являются благородные газы, золото; малорастворимых – оксид азота (II), азот, кислород, гидроксиды кальция и магния; хорошо растворимых – серная кислота, многие соли, аммиак,

хлороводород. На практике для качественной оценки растворимости веществ используют следующий критерий:

а) растворимое вещество [Р] – в 100 г воды растворяется более 10 г вещества;

б) малорастворимое вещество [М] – в 100 г воды растворяется меньше 1 г вещества;

в) практически нерастворимое вещество [Н] – в 100 г воды растворяется менее 0,001 г вещества.

Вещества не могут растворяться в воде бесконечно. Для каждого вещества при определенных условиях наступает такое равновесное состояние системы вода – вещество, когда вещество больше не растворяется в воде. Раствор, в котором при данных условиях вещество больше не растворяется, называется *насыщенным*. Раствор, в котором при данных условиях вещество еще может растворяться, называется *ненасыщенным*. При изменении условий растворения ненасыщенный раствор легко можно превратить в насыщенный и обратно – от ненасыщенного раствора можно перейти к насыщенному.

Количественный состав раствора чаще всего выражается с помощью понятия **концентрации**, под которым понимается содержание растворенного вещества (в определенных единицах) в единице массы или объема.

Чаще всего для количественной характеристики растворов используют массовую долю, молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента.

Массовая доля (ω) – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора, которая складывается из масс растворенного вещества и массы растворителя:

$$\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p.в.} + m_{p-ля}} \cdot 100\% .$$

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например, $\omega = 0,01$ или $\omega = 1\%$).

Молярная доля (N) – это отношение количества молей растворенного вещества к общему количеству вещества в растворе, которая

складывается из количества молей растворенного вещества и растворителя:

$$N = \frac{n_{p.в.}}{n_{p.в.} + n_{p-ля}} \cdot 100\% .$$

Молярную долю выражают в долях единицы или в процентах (например, $N = 0,03$ или $N = 3\%$).

Молярная концентрация (C_M) – это содержание числа молей растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_M = \frac{n_{p.в.}}{V} .$$

Молярную концентрацию выражают в моль/л. Эта размерность обозначается М, например $C_M = 0,1M$.

Молярная концентрация эквивалента (или нормальная концентрация) (C_N) показывает содержание молей эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_N = \frac{n_{э.p.в.}}{V} .$$

Как следует из формулы, молярная концентрация эквивалента выражается в моль экв/л. Эта размерность может обозначаться н., например, 2н. H_2SO_4 .

Количество молей растворенного вещества в 1 кг растворителя показывает **моляльная концентрация (C_m)**:

$$C_m = \frac{n_{p.в.}}{m_{p-ля}} .$$

Растворы с высоким содержанием растворенного вещества называют *концентрированными*, а с низким содержанием – *разбавленными*. В последних частицы растворенного вещества практически не взаимодействуют друг с другом.

Если разделить раствор и чистый растворитель или раствор с меньшей концентрацией полупроницаемой мембраной, то будет наблюдаться явление **осмоса**, т.е. односторонняя диффузия растворителя в сторону большей концентрации растворенного вещества.

В системе раствор – полупроницаемая для молекул растворителя мембрана – чистый растворитель со стороны раствора возникает так называемое **осмотическое давление**, приложенное к мембране. Осмотическое давление представляет собой избыточное гидростатическое давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану). Осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре в газообразном состоянии занимало объем, равный объему раствора. Между осмотическим давлением раствора $P_{осм}$ и концентрацией растворенного вещества существует зависимость:

$$P_{осм} \cdot V = nRT$$

где n – число моль растворенного вещества в объеме раствора V ; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Произведя несложные расчеты, можно прийти к следующему соотношению:

$$P_{осм} = \frac{m}{M} RT$$

где m – масса растворенного вещества в одном литре раствора; M – его молярная масса.

Если к системе раствор – мембрана – растворитель приложить внешнее давление, больше осмотического, то растворитель (вода) будет продавливаться через мембрану из раствора в объем чистого растворителя, оставляя за мембранной растворенные вещества. Такой метод используется для очистки воды от растворенных в ней веществ органического и неорганического происхождения.

В результате накопления знаний о физических и химических явлениях, сопровождающих процесс растворения, сформировались две основные теории растворов: физическая и химическая.

Физическая теория растворов была предложена Якобом Г. Вант-Гоффом (1885г.) и Сванте А.Аррениусом (1883г.). Согласно этой теории, межмолекулярное взаимодействие как между частицами растворенного вещества, равномерно распределенными в среде растворителя, так и между частицами растворенного вещества и растворителя, отсутствует. Таким образом, физическая теория растворов

справедлива лишь для **идеальных растворов** – растворов, в которых взаимодействием между компонентами можно пренебречь. Образование идеального раствора не сопровождается изменением объема и тепловым эффектом. Понятие идеального раствора имеет большое теоретическое и практическое значение. Большинство реальных растворов не обладает в полной мере свойствами идеального раствора.

Примерами идеальных растворов являются многие газовые растворы, тогда как и газовые смеси и индивидуальные газы подчиняются газовым законам.

В отличие от твердых тел и жидкостей, на растворимость газов очень сильно влияет давление, под которым находится газ. Действительно, при данной температуре и давлении газ растворяется в жидкости до тех пор, пока скорость отрыва молекул газа от поверхности не станет равной скорости, с которой молекулы газа проникают в жидкость, тогда устанавливается состояние равновесия, жидкость становится насыщенной газом. При изменении давления нарушается и равновесие системы. Зависимость растворимости газов от давления выражается **законом Генри**: *масса растворенного при постоянной температуре газа прямо пропорциональна его давлению*:

$$c = kP,$$

где c – концентрация газа (моль/л); P – давление газа (Па); k – постоянная, называемая **константой Генри** (моль·л⁻¹·Па⁻¹).

Объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, не зависит от его давления. Закон Генри строго применим только для описания разбавленных растворов таких газов, для которых можно пренебречь химическим взаимодействием их с растворителем, как, например, в случае SO₃, CO₂. Растворение газов в жидкости обычно идет с выделением тепла, т. е. представляет собой экзотермический процесс, поэтому при повышении температуры растворимость газов уменьшается. При кипячении газ практически полностью удаляется из раствора. Исключение составляют растворы, в которых газы образуют прочные соединения с растворителем (например, раствор HCl в H₂O). Растворение газов в жидких металлах, как правило, представляет собой эндотермический процесс. Поэтому

при увеличении температуры растворимость их в жидких металлах увеличивается. Этим объясняется появление газовых пузырей при кристаллизации сталей и других металлических расплавов. На растворимость газов влияет наличие в растворителе других веществ. Так, например, добавление соли к воде приводит к уменьшению растворимости газа. Этот процесс называется *высаливанием*, а сам эффект носит название *высаливающее действие*.

При растворении в жидкости смеси газов каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному (собственному) давлению (P). Тогда *общее давление газов равно сумме всех парциальных давлений (закон Генри-Дальтона)*:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Связь между давлением насыщенного пара растворителя и мольной долей растворенного вещества отражена в **законе Рауля**: *понижение давления насыщенного пара растворителя над поверхностью идеального раствора пропорционально мольной доле растворенного вещества*:

$$\Delta P = P_0 - P = P_0 N, \quad N = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где P_0 и P – давление насыщенного пара над чистым растворителем и раствором, соответственно; N – мольная доля растворенного вещества; n_1 и n_2 – количество растворенного вещества и растворителя, соответственно.

Часто закон Рауля записывают в виде:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N,$$

т.е. относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.

Согласно закону Рауля, величина ΔP зависит от свойств (природы) растворителя и мольной доли растворенного вещества, но не зависит от природы растворенного вещества. Это значит, что при растворении в каком-либо количестве воды разных веществ в количестве 1 моль повышение температуры кипения раствора будет одинаковым

для всех этих веществ. Метод изучения свойств жидких растворов на основе измерения повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя получил название *эбуллиоскопия*.

Величина повышения температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества в 1 кг растворителя, называется *эбуллиоскопической константой* (E) данного растворителя.

Таким образом,

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m,$$

где C_m – моляльная концентрация растворенного вещества. Для разбавленных водных растворов можно вместо моляльной использовать молярную концентрацию. Измеряя повышение температуры кипения раствора, можно определять молярные массы растворенных веществ (эбуллиоскопический метод).

Метод изучения свойств жидких растворов на основе измерения понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя называется *криоскопия*.

Величина понижения температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$), по закону Рауля, зависит от свойств чистого растворителя и молярной доли растворенного вещества, но не зависит от природы растворенного вещества.

Таким образом,

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

где C_m – моляльная концентрация растворенного вещества, K – *криоскопическая константа* данного растворителя – величина понижения температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества в 1 кг растворителя

Метод определения молярных масс растворенных веществ по понижению температуры замерзания раствора, получивший название криоскопического, широко вошел в лабораторную практику.

Растворение вещества в растворителе характеризуется **теплотой растворения** – это тепловой эффект растворения одного моля вещества при постоянном давлении в определенном количестве растворителя (как правило, в большом). В общем случае теплота растворения

твердого вещества в жидкости может быть представлена суммой нескольких слагаемых, связанных с затратами энергии на разрушение кристаллической решетки твердого вещества (ΔH_1), на разрыв связей между молекулами растворителя (ΔH_2), на распределение частиц растворяемого вещества среди молекул растворителя (ΔH_3), а также с взаимодействием частиц растворенного вещества с молекулами растворителя и образованием новых связей между ними (ΔH_4). Последнее слагаемое называется *теплотой сольватации*. При соизмеримых соотношениях растворенного вещества и растворителя теплота растворения зависит от концентрации раствора. Знак теплового эффекта растворения зависит от соотношения (ΔH_1), (ΔH_2), (ΔH_3) и (ΔH_4).

Согласно *химической теории растворов* процесс растворения сопровождается присоединением молекул растворителя к ионам или молекулам растворенного вещества. Этот процесс получил название **сольватации**. При сольватации образуются новые связи, что сопровождается выделением энергии. Энергия, выделенная за счет образования новых связей между одним моль частиц растворенного вещества и растворителя при постоянном давлении, называется **теплотой сольватации** (ΔH_c) и является составной частью *теплоты растворения*.

Если в качестве растворителя используется вода, то такой процесс называется **гидратацией**. При гидратации молекулы воды не распадаются на ионы. Гидратация обусловлена межмолекулярным взаимодействием и образованием связей по донорно-акцепторному механизму. Энергия, выделенная за счет образования новых связей между одним моль частиц растворенного вещества и водой при постоянном давлении, получила название **теплоты гидратации** (ΔH_c), которая является частным случаем теплоты сольватации. Образующиеся в результате гидратации соединения частиц растворенного вещества с молекулами воды получили название *гидраты*. Некоторые гидраты легко обнаружить по изменению цвета. Например, безводная соль сульфата меди белого цвета, а при растворении в воде образует раствор синего цвета. Иногда гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении его из раствора

входит в состав его кристаллов. Кристаллические вещества, содержащие в своем составе воду, называются *кристаллогидратами* (например, кристаллогидрат сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

4.2. Электролиты и электролитическая диссоциация

В зависимости от того, электронейтральными или заряженными частицами являются компоненты раствора, их подразделяют на молекулярные (растворы *неэлектролитов*) и ионные (растворы *электролитов*). Главное отличие этих растворов в способности проводить или не проводить электрический ток.

Неэлектролиты – это вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток. Неэлектролитами являются большинство органических соединений.

Электролиты – это вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам относятся неорганические кислоты, основания, соли.

В 1887 г. Шведский ученый С. Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации. Под **электролитической диссоциацией** понимается *распад электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя* (в частности, полярных молекул воды). Схема электролитической диссоциации показана на рис. 20.

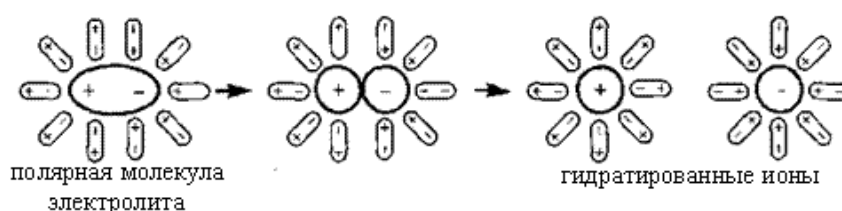


Рис. 20. Схема электролитической диссоциации полярной молекулы электролита

Ион – это электрически заряженная частица, образующаяся при потере или в результате присоединения электронов или других заряженных частиц атомами или группами атомов (молекулами). Положительно заряженный ион называется **катионом** (K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+), отрицательно заряженный – **анионом** (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-).

Процесс диссоциации во всех случаях является обратимым, что указывается при написании уравнения реакции знаком обратимости \rightleftharpoons или \leftrightarrow .

В табл. 6. представлена диссоциация электролитов различной природы.

Таблица 6

Диссоциация электролитов

| Электролит | Процесс электролитической диссоциации | Примечание |
|------------|--|--|
| Кислоты | $H_m^+ A^{-m} \leftrightarrow mH^+ + A^{m-}$ | Кислоты – это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы водорода и отрицательные ионы кислотных остатков |
| | $HNO_2 \leftrightarrow H^+ + NO_2^-$ | |
| | I. $H_2SO_3 \leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$ II. $HSO_3^- \leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$ | Многоосновные кислоты диссоциируют по отдельным стадиям (ступенчато) |
| Основания | $Me^{+m}(OH)_m \leftrightarrow Me^{m+} + mOH^-$ | Основания – это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов и отрицательные ионы гидроксогрупп (гидроксид-ионы) |
| | $NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$ | |
| | I. $Mg(OH)_2 \leftrightarrow MgOH^+ + OH^-$ II. $MgOH^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + OH^-$ | Основания, в которых несколько гидроксогрупп, диссоциируют ступенчато |
| Соли | $Me_n^{+m} A_m^{-n} \leftrightarrow nMe^{m+} + mA^{n-}$ | Соли – это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков |
| | $AlCl_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$ $K_2SO_4 \leftrightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$ | Как правило, средние соли диссоциируют не ступенчато, а сразу |
| | I. $Ba(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2HCO_3^-$ II. $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ | Кислотные остатки кислых солей в свою очередь также могут диссоциировать |
| | I. $CaOHCl \leftrightarrow CaOH^+ + Cl^-$ II. $CaOH^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + OH^-$ | Для основных солей также возможна вторая ступень диссоциации, которая является второй ступенью диссоциации основания |
| | | Практически диссоциация кислых и основных солей идет только по первой ступени |

Различные электролиты диссоциируют в различной степени, что зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя и температуры. Важнейшим понятием теории электролитической диссоциации является понятие о *степени диссоциации*.

Степенью электролитической диссоциации (α) называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы ($N_{дисс}$), к общему числу растворенных молекул электролита ($N_{общ}$):

$$\alpha = \frac{N_{дисс}}{N_{общ}}$$

Обычно α выражается в долях единицы или в процентах. В зависимости от величины степени электролитической диссоциации электролиты подразделяют на *слабые* и *сильные*.

Слабые электролиты – это вещества, которые при растворении или в расплавленном состоянии мало диссоциируют на ионы и плохо проводят электрический ток. К слабым электролитам относят электролиты, для которых степень диссоциации в растворе с концентрацией 0,1 моль/л меньше 3%. К ним относятся ряд неорганических кислот: H_2CO_3 , H_2S , $HClO$, CH_3COOH , большинство органических кислот, амфотерные гидроксиды, вода.

Вещества, для которых значение степени электролитической диссоциации в растворе с концентрацией 0,1 моль/л лежит в диапазоне 3 – 33%, считают *электролитами средней силы*.

Концентрация ионов при диссоциации слабо электролита определяется по формуле:

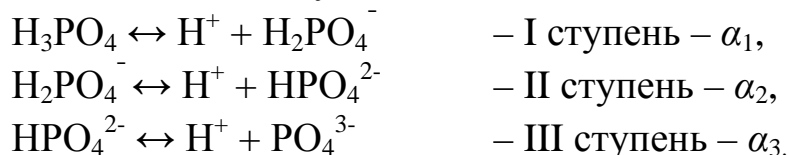
$$C_{иона} = C_M \cdot \alpha \cdot \nu,$$

где ν – число ионов данного вида, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Сильными электролитами называют вещества, которые при растворении или в расплавленном состоянии полностью или почти полностью диссоциируют на ионы. Сильные электролиты являются хорошими проводниками электрического тока (проводники второго рода). На практике к сильным электролитам относят вещества, степень диссоциации которых в растворе с концентрацией 0,1 моль/л превышает 30 – 33%, так как с этой величины общее число образо-

вавшихся ионов начинает превышать число молекул, не подвергшихся диссоциации. К сильным электролитам относятся большинство солей, гидроксиды щелочных и некоторых щелочноземельных металлов и некоторые кислоты.

Для электролитов, диссоциирующих ступенчато, можно определить α для каждой ступени диссоциации:



Для каждой последующей ступени степень электролитической диссоциации на несколько порядков меньше по сравнению с предыдущей: $\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$.

Однако для сильных электролитов определение степени диссоциации различными способами дает различные результаты, что характеризует степень диссоциации не как истинную, а некую кажущуюся величину. Поэтому при определении концентрации ионов сильного электролита используют активную концентрацию a . Таким образом, концентрация ионов при диссоциации слабо электролита определяется по формуле:

$$C_{\text{иона}} = a = C_M \cdot f \cdot \nu,$$

где f – коэффициент активности ($f \leq 1$) ионов данного вида, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

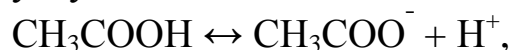
Электролитическая диссоциация является обратимым равновесным процессом, т.е. скорости прямой и обратной реакции равны, поэтому процесс электролитической диссоциации удобнее характеризовать с помощью константы химического равновесия. Например, для процесса диссоциации электролита:



константа диссоциации, согласно закону действующих масс, равна:

$$K = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]}.$$

Например, для уксусной кислоты:



$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (при } 25 \text{ } ^\circ\text{C)}.$$

Таким образом, константа химического равновесия, характеризующая процесс электролитической диссоциации является **константой электролитической диссоциации**.

Как и степень диссоциации, константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации раствора (для разбавленных растворов), поэтому константа диссоциации является более универсальной характеристикой электролита, чем степень диссоциации (см. приложение).

Между константой диссоциации K , степенью диссоциации α и молярной концентрацией раствора электролита C существует определенная зависимость, выражаемая **законом разбавления Оствальда**:

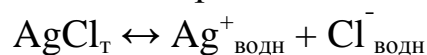
$$K = \frac{C_M a^2}{1 - a}.$$

Для очень слабых электролитов, когда степень диссоциации ничтожно мала, например $\alpha = 0,01$, т.е. 1 %, величину $1 - \alpha$, стоящую в знаменателе закона разбавления Оствальда, можно принять равной единице, формула этого закона упрощается:

$$K = C_M a^2, \quad a = \sqrt{\frac{K}{C_M}}.$$

По закону разбавления Оствальда степень диссоциации слабого электролита увеличивается с уменьшением концентрации раствора.

Процесс диссоциации малорастворимого вещества в его насыщенном растворе также характеризуется константой равновесия, которая в данном случае получила название **произведения растворимости (ПР)**. Растворение твердого вещества в воде прекращается тогда, когда образуется насыщенный раствор, т.е. устанавливается равновесие между твердым веществом и частицами того же вещества, находящимися в растворе. Так, например, в насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие:



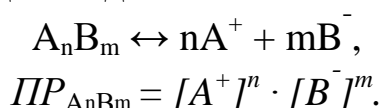
Константа равновесия этого процесса определяется только произведением концентраций ионов серебра и хлора:

$$K = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

В насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться и называется *произведением растворимости*:

$$PP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Для реакций в общем виде:



$$PP_{A_n B_m} = [A^+]^n \cdot [B^-]^m.$$

Наиболее часто применяемым растворителем является вода. Вода представляет собой очень слабый электролит, поэтому диссоциация на ионы протекает в очень незначительной мере:



На основании закона действующих масс уравнение для константы электролитической диссоциации воды будет иметь следующий вид:

$$K_e = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}.$$

Учитывая, что концентрация воды для данного случая практически постоянная величина, можно записать:

$$K_e \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Концентрацию 1л чистой воды можно рассчитать следующим образом:

$$[H_2O] = \frac{1000g}{18 \frac{g}{\text{моль}}} = 55,6 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

По экспериментальным данным константа диссоциации воды K_e при 25 °С равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Используя эти данные, получаем:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Следовательно, в 1л чистой воды содержится 10^{-7} моль ионов водорода (H^+) и 10^{-7} моль гидроксид-ионов (OH^-). Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов, образующихся в ре-

зультате диссоциации воды, получило название **ионное произведение воды** и обозначается K_w .

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Ионное произведение воды – практически постоянная величина не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов кислот, щелочей и других соединений и зависит только от температуры. Следовательно, при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона.

Например, если $[H^+] = 10^{-6}$, то $[OH^-] = 10^{-8}$, а их произведение остается постоянным:

$$10^{-6} \cdot 10^{-8} = 10^{-14}.$$

С увеличением температуры степень диссоциации воды возрастает, следовательно, увеличивается и ионное произведение воды. Так, при температуре кипения воды $K_w \sim 10^{-12}$.

Соотношение ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах солей, кислот, оснований, природных водах характеризует **реакцию раствора**, которая может быть кислой, нейтральной и щелочной. Как правило, реакцию раствора или среды характеризуют **кислотностью**, которая определяется концентрацией ионов водорода.

Кислотность раствора удобно характеризовать **водородным показателем рН**, который представляет собой отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

$$pH = - \lg [H^+],$$

где $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, выраженная в моль/л.

Водородный показатель рН для относительно разбавленных водных растворов изменяется от 1 до 14 и в зависимости от реакции среды принимает различные значения.

В **кислой среде** концентрация ионов водорода больше, чем концентрация гидроксид-ионов: $[H^+] > [OH^-]$, т.е. $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, и, следовательно, значение **рН < 7**. Кислая среда относится к агрессивным средам.

Водные растворы, для которых концентрация гидроксид-ионов больше концентрации ионов водорода: $[OH^-] > [H^+]$, имеют **щелочную среду**. В таких растворах $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, т.е. в щелочной сре-

де $pH > 7$. Щелочную среду имеют растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, например Na_2CO_3 , K_2S .

Среда, в которой концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны: $[OH^-] = [H^+] = 10^{-7}$ моль/л, называется **нейтральной средой**. Значение водородного показателя равно 7 ($pH = 7$).

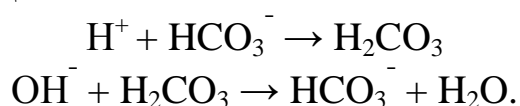
Для более концентрированных растворов величина pH может иметь и другие значения, например: -1 ($[H^+] = 10^1$ моль/л); 15 ($[H^+] = 10^{-15}$ моль/л) и т. д. Значения водородного показателя для некоторых растворов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Значение водородного показателя (pH) для некоторых растворов

| Раствор | pH | Раствор | pH |
|------------------|------|---------------------------|------|
| HCl (37%) | -1,1 | Молоко | 6,9 |
| HCl (1M) | 0 | Вода дистиллированная | 7,0 |
| Сок желудочный | 1,4 | Слюна человека | 7,3 |
| Сок лимонный | 2,1 | Кровь | 7,4 |
| Сок апельсиновый | 2,8 | Мыло | 8,4 |
| Сухое вино | 3,5 | Морская вода | 8,8 |
| Помидоры | 4,3 | Стиральный порошок | 10,9 |
| Кофе черный | 5,0 | Аммиак бытовой | 11,9 |
| Моча | 6,0 | NaOH (1M) | 14,0 |
| Дождевая вода | 6,5 | NaOH (насыщенный раствор) | 15,0 |

Существуют растворы, которые способны поддерживать определенное значение водородного показателя окислительно-восстановительного потенциала или другие характеристики водной среды. Такие растворы называются **буферными растворами**. В качестве таких растворов применяются растворы слабых кислот, слабых оснований и их солей. Буферные растворы имеются и в организме человека. Так, буферный раствор крови состоит из растворов H_2CO_3 и $NaHCO_3$. Увеличение в организме человека слабой кислоты или слабого основания вызывает такие процессы:



Эти продукты являются частью *буферной системы*, поддерживающей постоянное значение водородного показателя крови человека.

Следить за составом среды или за протеканием химических реакций позволяют **индикаторы** – вещества, изменяющие свою окраску в присутствии определенных химических соединений при изменении рН раствора. Часто в качестве индикаторов используются слабые органические кислоты и основания: фенолфталеин, лакмус. Изменение окраски индикаторов наблюдается в определенном интервале значений рН, характерном для каждого индикатора. Например, для фенолфталеина этот интервал находится в диапазоне рН от 8,2 до 10. Следовательно, данный индикатор можно использовать для определения щелочной среды.

4.3. Гидролиз

Не только растворы кислот и оснований, но и растворы солей могут иметь щелочную или кислую реакцию – причиной этого является *гидролиз солей*.

Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются слабая кислота (или кислая соль) либо слабое основание (или основная соль), называется **гидролизом солей**.

Условием протекания процесса гидролиза является способность веществ образовывать с ионами воды (H^+ и OH^-) слабодиссоциирующие соединения. Гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят катионы слабых оснований или анионы слабых кислот, а также различные органические соединения (белки, углеводы, эфиры, жиры). Гидролиз качественно характеризуется *степенью* и *константой гидролиза*.

Степень гидролиза (h) показывает отношение числа гидролизованных молекул ($N_{гидр}$) к общему числу растворенных молекул ($N_{общ}$):

$$h = \frac{N_{гидр}}{N_{общ}} \cdot 100\% .$$

Выражается степень гидролиза в долях единицы или процентах. Степень гидролиза зависит от *константы гидролиза* ($K_{гидр}$) и концентрации соли ($C_{соли}$):

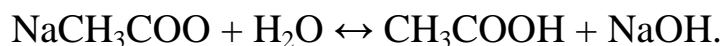
$$h = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{C_{соли}}}$$

При разбавлении раствора степень гидролиза увеличивается.

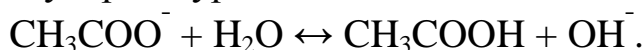
Количественной характеристикой гидролиза является константа гидролиза – постоянная величина, определяющаяся отношением константы диссоциации воды ($K_в$) и слабой кислоты (K_{HA}), или воды и слабого основания (K_{MeOH}), или воды и произведения констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания ($K_{HA} \cdot K_{MeOH}$):

$$K_{гидр} = \frac{K_в}{K_{HA}}; \quad K_{гидр} = \frac{K_в}{K_{MeOH}}; \quad K_{гидр} = \frac{K_в}{K_{MeOH} \cdot K_{HA}}$$

Например, молекулярное уравнение гидролиза NaCH_3COO имеет вид:



Ионно-молекулярное уравнение:



Константы равновесия в данном случае запишутся в виде:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Или в общем виде:

$$K = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как константа воды в разбавленных растворах изменяется незначительно и ее можно считать постоянной величиной, то константа принимает вид:

$$K_{гидр} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

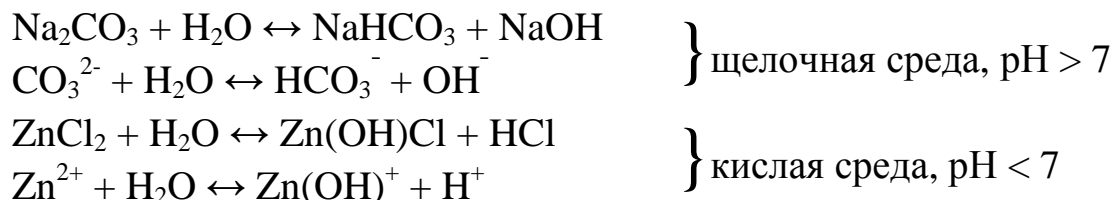
Константу гидролиза можно выразить иначе, если умножить числитель и знаменатель константы гидролиза на $[\text{H}^+]$ или заменить $[\text{OH}^-] = K_в / [\text{H}^+]$:

$$K_{гидр} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_в}{K_{HA}}$$

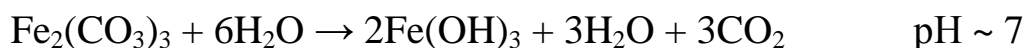
где K_{HA} – константа диссоциации слабой кислоты:

$$\frac{1}{K_{HA}} = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]}$$

Гидролиз, как правило, сопровождается изменением рН среды:



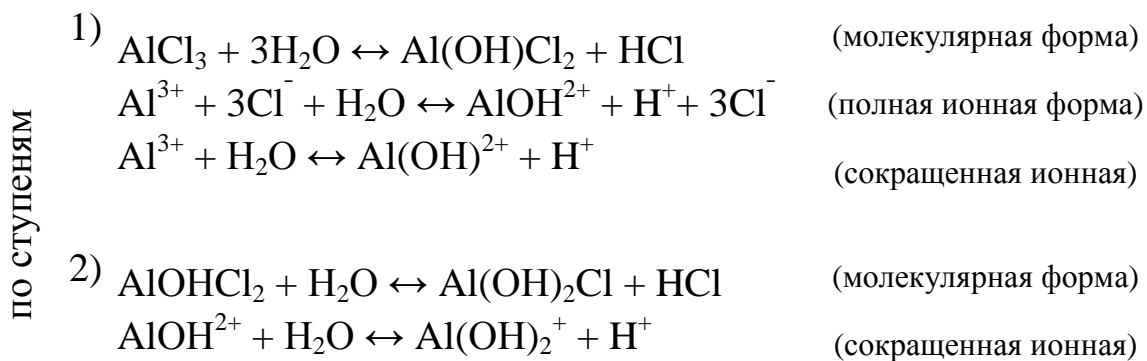
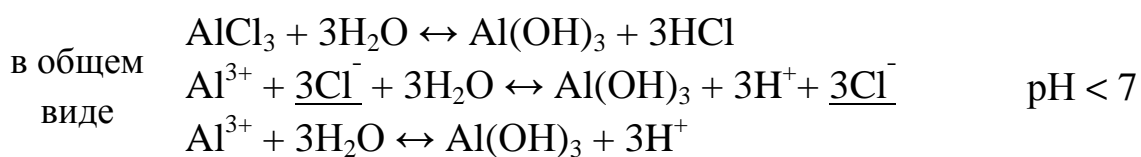
Гидролиз может протекать ступенчато, причем число ступеней определяется зарядом слабого иона. В приведенных же примерах гидролиза солей слабой кислоты и сильного основания (Na_2CO_3) и слабого основания и сильной кислоты (ZnCl_2) процесс протекает преимущественно по первой ступени. Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, то процесс гидролиза протекает в большинстве случаев до конца, а рН среды в этом случае меняется незначительно:

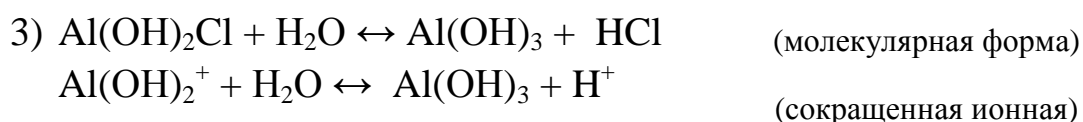


Уравнения реакций гидролиза можно составить в трех формах: сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной.

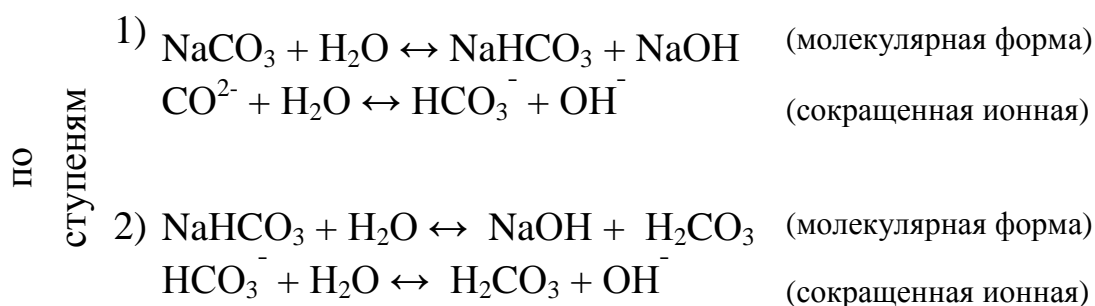
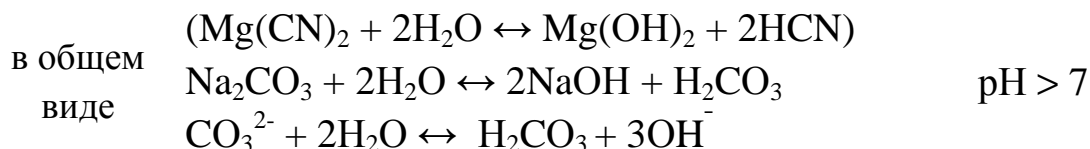
Для примера рассмотрим гидролиз солей различной природы.

I. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой AlCl_3 :





II. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:



III. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием.

Уравнение реакции гидролиза ацетата аммония в ионной форме выглядит так:



IV. Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием, то гидролиз не происходит, поскольку в системе имеется лишь один слабый электролит – вода, поэтому возможность связывания ионов H^+ или OH^- отсутствует.

При комнатной температуре гидролиз солей, образованных многозарядными ионами протекает в основном по первой ступени. Для проведения последующих ступеней гидролиза осуществляют нагревание или разбавление раствора.

Гидролиз широко применяется в химической промышленности для получения сахаров, спиртов, пищевых органических кислот, мыла, глицерина и других веществ. Реакции, происходящие при гидролизе, используются при получении коллоидных растворов для очистки воды, идущей на питание парогенераторов и для других целей.

4.4. Дисперсные системы

Системы, в которых одно или несколько веществ в виде мелких частиц распределены в другом веществе, называются **дисперсными системами**. При этом распределяемое вещество принято называть **дисперсной фазой** (понятие «фаза» здесь не строгое), а вещество, в котором происходит распределение, – **дисперсионной средой**.

Характеристика размеров частиц дисперсной фазы в дисперсных системах определяет их **дисперсность**. *Количественной характеристикой дисперсности* (раздробленности) вещества является **степень дисперсности (D)** – величина, обратно пропорциональная размеру частиц (a):

$$D = 1/a.$$

Степень дисперсности численно равна числу частиц, которые можно плотно уложить в ряд (или в стопку пленок) на протяжении одного сантиметра.

Дисперсные системы образуются в результате процесса **диспергирования**, т.е. тонкого измельчения твёрдых тел и жидкостей в окружающей среде, приводящего к образованию дисперсных систем: порошков, суспензий, эмульсий.

Дисперсные системы можно классифицировать по степени их дисперсности и устойчивости (табл. 8), а также по типу агрегатного состояния, так как и дисперсная фаза, и дисперсионная среда могут быть газообразными, жидкими или твердыми (табл. 9).

Таблица 8

Дисперсные системы по степени дисперсности и устойчивости

| Дисперсные системы | Размеры частиц дисперсной фазы, м | Устойчивость и гомогенность системы |
|--|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Грубодисперсные (суспензии, взвеси) | $10^{-5} \dots 10^{-7}$ | Неустойчивы, гетерогенны |
| Тонкодисперсные (коллоидные растворы) | $10^{-7} \dots 10^{-9}$ | Довольно устойчивы, микрогетерогенны |
| Молекулярно-дисперсные (истинные растворы) | $10^{-9} \dots 10^{-10}$ | Весьма устойчивы, гомогенны |

Из табл. 8 следует, что для *грубодисперсных систем* размер частиц дисперсной фазы значительный, что позволяет им сохранять все свойства фазы, поэтому такие системы и рассматриваются как гетерогенные. В *истинных растворах* степень «дробления» вещества соответствует размерам молекул (ионов), следовательно, исчезает поверхность раздела, и система становится гомогенной (однородной).

Таблица 9

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза | Примеры |
|---------------------|-----------------|--|
| Газ | Газ | Газовые смеси Туман, облака Пыль, дым } аэрозоли |
| | Жидкость | |
| | Твердое тело | |
| Жидкость | Газ | Пена Эмульсии (молоко, кремы, мази) Суспензии, взвеси (глина в воде) |
| | Жидкость | |
| | Твердое тело | |
| Твердое тело | Газ | Твердые пены (пенопласт, пемза) Твердые эмульсии (вода в парафине, жемчуг, цеолиты) Сплавы, твердые растворы |
| | Жидкость | |
| | Твердое тело | |

Промежуточное место между истинными растворами и суспензиями (грубодисперсными системами) занимают **коллоидные растворы** (золи, гидрозолы), дисперсной фазой которых являются **коллоидные частицы**. Такие ультрамикрогетерогенные системы с определенной (коллоидной) дисперсностью проявляют способность к интенсивному *броуновскому движению* и обладают высокой *кинетической устойчивостью*. Известно, что при определенных условиях коллоидные растворы распадаются с образованием взвесей.

Коллоидные растворы делятся на лиофильные и лиофобные. *Леофильными* называются растворы, в которых коллоидные частицы активно взаимодействуют с растворителем и при коагуляции содержат большое количество молекул растворителя; *лиофобными* – коллоидные растворы, в которых дисперсная фаза не способна сама по себе взаимодействовать с дисперсионной средой и коагулирует с малым содержанием молекул растворителя. Эти системы характеризу-

ются так называемой кинетической устойчивостью и *агрегативной неустойчивостью* и требуют *стабилизации*.

Частицы дисперсной фазы одновременно испытывают действие силы земного притяжения и архимедовой силы; в зависимости от соотношения плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы равнодействующая этих сил будет вынуждать частицы либо к оседанию, либо к всплытию. Процесс оседания или всплытия коллоидных частиц в золе называется **седиментацией**. Однако седиментации всегда противодействует другой процесс, стремящийся к равномерному распределению коллоидных частиц по всему объему раствора – **диффузия**, осуществляемая под действием *броуновского движения частиц*. Соотношение между этими двумя процессами определяет *седиментационную* или *кинетическую устойчивость* золь, т.е. способность коллоидных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не подвергаясь седиментации. Кроме того выделяют *агрегативную устойчивость* – способность системы противостоять слипанию частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость обусловлена термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы связаны с величиной удельной поверхностной энергии (поверхностное натяжение) и энтропией в системе, а кинетические влияют на скорость столкновения частиц и зависят от вязкости и плотности дисперсионной среды. Оба вида устойчивости (агрегативная и седиментационная) определяют срок хранения и качество многих пищевых продуктов, медицинских препаратов и т.д.

Физико-химический процесс слипания коллоидных частиц получил название **коагуляция**. Это естественный, самопроизвольный процесс расслаивания коллоидного раствора на твёрдую фазу и дисперсионную среду. Коагуляция ведёт к выпадению из коллоидного раствора хлопьевидного осадка или к застудневанию.

Типичные коллоидные системы весьма чувствительны к действию электролитов. Влияние электролитов на устойчивость коллоидных систем носит сложный характер. В одних случаях ничтожные добавки электролита способны привести к нарушению устойчивости

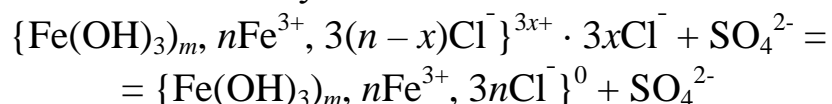
системы, в других – введение электролита способствует увеличению стабильности.

Экспериментально были установлены общие закономерности коагуляции электролитами, известные под названием правил коагуляции:

1) коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении определенной концентрации; минимальная концентрация электролита, при превышении которой наблюдается коагуляция, называется *порогом коагуляции*.

2) коагуляционным действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы, причем его коагуляционная способность выражается тем сильнее, чем выше валентность.

Например, добавление ионов SO_4^{2-} в коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ приводит к его коагуляции:



Если из коллоидного осадка удалить ионы, вызывающие коагуляцию, то в некоторых случаях (обратимые коллоиды) можно снова получить золь. В рассмотренном примере осаждение ионов SO_4^{2-} ионами Ba^{2+} с образованием осадка BaSO_4 приведет вновь к образованию коллоидного раствора. Этот процесс носит название **пептизации**.

3) в ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности;

4) в ряду неорганических ионов при одинаковой валентности их коагуляционная активность возрастает с уменьшением гидратации. По ослаблению коагулирующего действия составляются так называемые лиотропные ряды: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , CNS^- .

Однако при введении в коллоидные системы стабилизатора и образовании на поверхности частиц соответствующего адсорбционного слоя устойчивость золь может быть значительно повышена. Стабилизаторами коллоидных систем могут быть электролиты или

некоторые другие вещества, не имеющие электролитной природы, например, высокомолекулярные соединения или поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Существуют дисперсные системы, обладающие некоторыми свойствами твердых тел в силу особенностей своего внутреннего строения. Такие системы называются **гелями**. В гелях дисперсная фаза образует пространственную структуру, а дисперсионная среда (газ или жидкость) располагается в ячейках этой структуры. Многие гели представляют собой осадки, образовавшиеся после коагуляции, т.е. слипания дисперсных частиц (в данном случае лиофильных коллоидных растворов). Например, коллоиды кремниевой кислоты образуют гели с большим количеством воды. Высушенные гели этой кислоты, называемые силикагелем, являются хорошим адсорбентом.

4.4.1. Мицеллярная теория строения коллоидной частицы

В настоящее время мицеллярная теория строения коллоидных частиц сохраняет свое значение только для лиофобных (гидрофобных) систем.

Любой гидрофобный коллоидный раствор состоит из двух частей: *мицеллы* и интермицеллярной жидкости. **Мицеллы** – это отдельные коллоидные частицы, которые в совокупности составляют дисперсную фазу, а интермицеллярная жидкость – это дисперсионная среда, включающая в себя, кроме среды-растворителя, все другие растворенные в ней вещества (электролиты и неэлектролиты), которые не входят в состав мицелл.

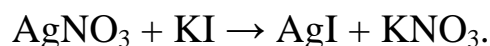
Коллоидная мицелла имеет значительно более сложное строение, чем обычные молекулы. В ней различают две основные части: внутреннюю – нейтральную, обычно называемую *ядром*, и внешнюю – ионогенную, в свою очередь состоящую из двух слоев (двух ионных сфер).

Ядро составляет основную массу коллоидной мицеллы и представляет собой комплекс, состоящий из атомов или нейтральных молекул. Общее число входящих в состав ядра атомов и молекул огром-

но и зависит от степени дисперсности и от размеров самих атомов или молекул.

Ионная сфера вокруг ядра коллоидной мицеллы состоит из двух слоев (или двух сфер) – адсорбционного и диффузионного. Адсорбционный слой состоит из слоя потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности ядра и сообщающих ему свой заряд, и части противоионов, связанных электростатическими силами притяжения. Вместе с ядром эта ионная атмосфера образует *гранулу* – отдельный гигантских размеров многозарядный ион (катион или анион). Диффузионный слой в отличие от адсорбционного не имеет в дисперсионной фазе резко очерченной границы. Этот слой состоит из противоионов, общее число которых равняется в среднем разности между всем числом потенциалопределяющих ионов и числом противоионов, находящихся в адсорбционном слое. Гранула вместе с диффузионным слоем противоионов составляет коллоидную частицу – *мицеллу*. Мицелла всегда электронейтральна.

Например, образование мицеллы иодида серебра основано на химической реакции:



Согласно теории строения коллоидной мицеллы, ядро в данном случае будет состоять из нейтральных молекул AgI. В зависимости от концентрации реагирующих веществ возможно три случая.

1. Концентрация нитрата серебра больше концентрации иодида калия. При этом в системе кроме нерастворимого комплекса AgI имеются ионы Ag^+ , K^+ и NO_3^- . В процессе роста ядра коллоидной мицеллы достраивание решетки AgI идет только за счет ионов Ag^+ , которые прочно входят в его структуру, сообщают ему электрический заряд и потому называются потенциалопределяющими.

Положительно заряженное ядро притягивает оставшиеся в растворе противоионы NO_3^- . Часть противоионов при этом входит в состав адсорбционного слоя, оставшаяся часть – в состав диффузионного слоя. На рис. 21 представлена схема постепенного образования мицеллы AgI.

2. Концентрация нитрата серебра меньше концентрации иодида калия. В этом случае поверхность ядра адсорбирует только анион I^- , который входит в его структуру и определяет знак заряда.

3. Концентрации нитрата серебра и иодида калия равны. В этом случае противоионы диффузионного слоя переходят в адсорбционный, что приводит к лишению гранулы заряда.

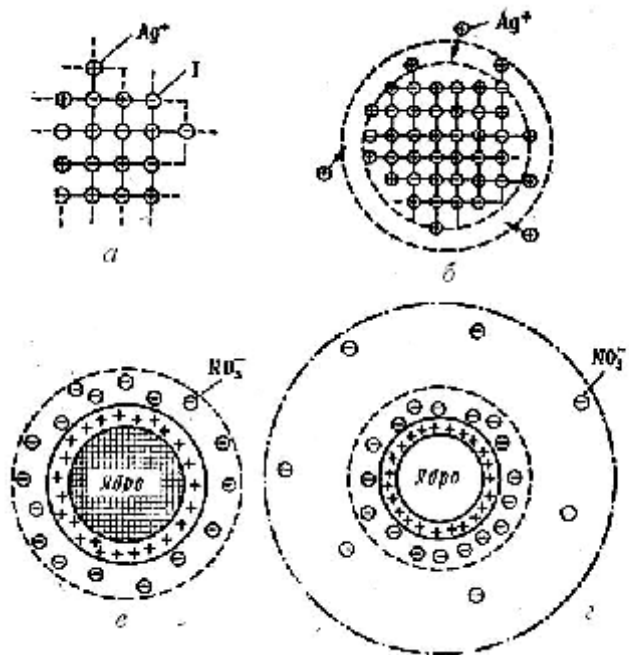
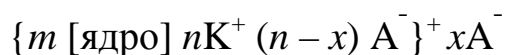


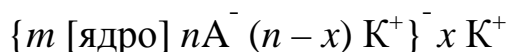
Рис. 21. Схема постепенного образования мицеллы AgI :

a – ультрамикрорекристалл AgI ; *b* – достраивание ультрамикрорекристалла ядра за счет избирательной адсорбции из раствора ионов Ag^+ (стадия образования адсорбционного слоя); *в* – образование гранулы (завершение образования адсорбционного слоя); *г* – образование мицеллы.

Строение мицеллы в коллоидной химии принято выражать особыми мицеллярными формулами. Так, в обобщенном и упрощенном виде строение любой мицеллы гидрофобной системы можно передать следующими формулами:



положительно заряженная мицелла,

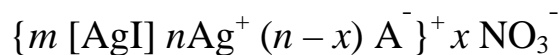


отрицательно заряженная мицелла,

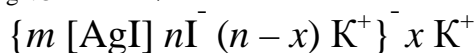
где K^+ – катионы, A^- – анионы, n – число потенциалопределяющих ионов, x – число ионов, находящихся в диффузионном слое, m – число

нейтральных атомов или молекул в ядре. В данных формулах в квадратных скобки заключено ядро, в фигурные – заряженный комплекс (гранула).

Мицеллярная формула иодида серебра для первого случая ($C_{\text{AgNO}_3} > C_{\text{KI}}$) примет вид:



Во втором случае ($C_{\text{AgNO}_3} < C_{\text{KI}}$)



В третьем случае, когда концентрации обоих электролитов равны, мицеллярная формула будет иметь вид:



4.4.2. Свойства коллоидных растворов

На частицы, несущие двойной электрический слой, оказывает влияние внешнее электрическое поле, создаваемое двумя разноименно заряженными электродами: отрицательно заряженным катодом и положительно заряженным анодом. Если дисперсная фаза заряжена отрицательно, то коллоидные частицы вместе с адсорбированными на них отрицательными потенциалоопределяющими ионами движутся к аноду, а положительно заряженные противоионы – к катоду. Если дисперсная фаза заряжена положительно, направление движения частиц и ионов меняется на обратное. Следует отметить, что к электроду, имеющему заряд, одноименный с заряженными частицами, движется только часть противоионов. Другая часть противоионов, находящихся близко к поверхности дисперсной фазы, под действием сравнительно значительных электрических и адсорбционных сил, оказывается связанной с частицами и вынуждена двигаться вместе с ними. Такое явление получило название **электрофореза** (рис. 22).

Таким образом, электрофорез – это явление направленного перемещения частиц твердой фазы (коллоидных частиц) в жидкости под влиянием тока. В промышленности электрофорез используют для выделения каучука из латекса, очистки воды, отделения каолина от песка и др.



а)

б)

Рис. 22

а) Схема образования двойного электрического слоя вокруг частицы оксида кремния, находящейся в воде

б) Схема движения коллоидной частицы и противоионов при электрофорезе

В промышленности нашло свое применение и такое электрокинетическое явление как **электроосмос** – перенос жидкости под действием внешнего электрического тока, наблюдавшийся в пористых телах. Электроосмос используют для удаления избыточной влаги из почв при прокладке транспортных магистралей и гидротехническом строительстве, для сушки торфа, а также для очистки воды, технических жидкостей.

Непосредственно коллоидные растворы также нуждаются в очистке, например, от примесей электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов. Для этих целей используют *диализ*. **Диализом** называют удаление из коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений примесей низкомолекулярных веществ с помощью полупроницаемых *мембран*, т. е. перегородок, которые пропускают малые молекулы и ионы, но задерживают коллоидные частицы и макромолекулы. Мембраны в зависимости от знака электрического заряда на их поверхности пропускают преимущественно или катионы, или анионы. Для ускорения очистки диализуемых систем от электролитов применяют диализ в электрическом поле – *электродиализ*.

Коллоидные растворы характеризуются не только электрическими свойствами, но и обладают специфическими оптическими свойствами.

Если пропустить луч света через коллоидный раствор, свет частично рассеивается в нем (см. рис.23). Этот эффект носит название **эффект Тиндаля**.

Примером эффекта Тиндаля может служить луч солнечного света, проникающего в темную и пыльную комнату. Если присмотреться, то в луче можно различить беспорядочные движения крохотных светящихся «искорок» (явление опалесценции).

Этот эффект характерен для всех коллоидных растворов.

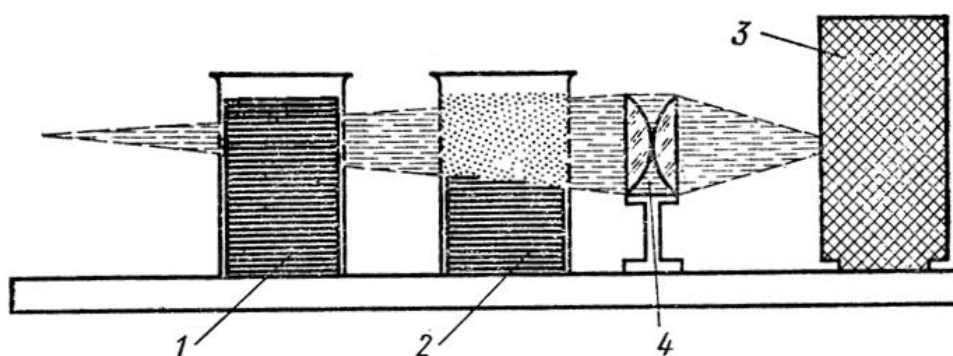


Рис. 23. Эффект Тиндаля:

1 – стакан с раствором NaCl; 2 – стакан с коллоидным раствором; 3 – настольная лампа со светопрозрачным футляром; 4 – оптическая линза.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы называют растворами?
2. Что называют растворимостью?
3. Какие факторы влияют на растворимость веществ?
4. Как можно классифицировать растворы?
5. Какие существуют способы выражения концентраций растворов?
6. В чем заключается физический смысл молярности, нормальности, моляльности и процентной концентрации растворов?
7. Что такое осмос?
8. В чем сущность законов Рауля и Генри?
9. Что называют эбулиоскопической константой растворителя?
10. Что называют криоскопической константой растворителя?

11. Что такое теплота растворения?
12. В чем сущность процессов гидратации и сольватации? В чем заключается разница между процессами?
13. Какие вещества относят к электролитам и неэлектролитам?
14. В чем сущность процесса электролитической диссоциации?
15. Что такое степень диссоциации вещества?
16. На какие группы делятся растворы электролитов по величине их степени диссоциации?
17. Какие существуют основные характеристики растворов слабых электролитов?
18. В чем сущность закона разбавления Оствальда?
19. В чём особенность растворов сильных электролитов?
20. Что такое произведение растворимости?
21. Что такое ионное произведение воды?
22. Какая взаимосвязь между рН и рОН?
23. Как можно рассчитать рН раствора?
24. Что такое гидролиз?
25. Как меняется рН среды при гидролизе солей?
26. Как можно определить степень гидролиза?
27. Какая существует классификация дисперсных систем?
28. Что называют коллоидными растворами?
29. Что такое мицелла и интермицеллярная жидкость?
30. В чем заключаются особенности строения мицелл?

Глава 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

5.1. Степень окисления и валентность

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – химические реакции, осуществляющиеся за счет полного или частичного перехода валентных электронов от одних атомных или молекулярных частиц к другим, в результате которых изменяются степени окисления элементов.

Для характеристики окислительно-восстановительных реакций используются такие понятия, как *валентность* и *степень окисления*.

Валентностью называют способность атома образовывать определенное количество химических связей с другими атомами. Валентность не имеет знака и является лишь численной характеристикой элемента. Поэтому полностью окислительно-восстановительный процесс характеризуется понятием «степень окисления».

Степенью окисления называют (реальный или условный) заряд, который имеет атом в ионных соединениях или имел бы в ковалентных соединениях, если бы общая электронная пара была бы полностью смещена к более электроотрицательному элементу.

В последнем случае атом, от которого смещена электронная пара, приобретает положительную степень окисления, а атом, к которому смещена электронная пара (электронная плотность), приобретает отрицательную степень окисления.

Для правильного определения степени окисления атомов в соединении необходимо применять следующие правила:

1. Элемент в простом веществе имеет нулевую степень окисления.
2. Металлы в соединениях имеют только положительные степени окисления. Щелочные металлы в соединениях всегда имеют степень окисления +1, щелочноземельные металлы имеют степень окисления +2.

3. Водород в соединениях имеет степень окисления +1 (кроме гидридов щелочных и щелочноземельных металлов: Na^+H^- , $\text{Ca}^{+2}\text{H}_2^-$).

4. Кислород в соединениях имеет степень окисления -2 (кроме фторида кислорода $\text{O}^{+2}\text{F}_2^-$ и пероксидов H^+O_2^- , Na^+O_2^-).

5. Фтор в соединениях имеет всегда степень окисления -1.

6. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю.

Часто степень окисления равна валентности и отличается от нее только знаком. Но встречаются соединения, в которых степень окисления элемента не равна его валентности. Как уже отмечалось, в простых веществах степень окисления элемента всегда равна нулю независимо от его валентности. В табл. 10 сопоставлены валентности и степени окисления некоторых элементов в различных соединениях.

Таблица 10

Валентности и степени окисления некоторых элементов

| Соединение | Элемент | Валентность | Схема | Степень окисления |
|---|-----------------------------|-------------|--|-------------------|
| O_2 | Кислород | 2 | $\text{O}=\text{O}$ | 0 |
| H_2O | Кислород Водород | 2 1 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | -2 +1 |
| H_2O_2 | Кислород Водород | 2 1 | $\begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | -1 +1 |
| N_2 | Азот | 3 | $\text{N}\equiv\text{N}$ | 0 |
| NH_3 | Азот Водород | 3 1 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \swarrow \\ \text{N} \leftarrow \text{H} \\ \searrow \\ \text{H} \end{array}$ | -3 +1 |
| NF_3 | Азот Фтор | 3 1 | $\begin{array}{c} \text{F} \\ \swarrow \\ \text{N} \rightarrow \text{F} \\ \searrow \\ \text{F} \end{array}$ | +3 -1 |
| N_2H_4 гидразин | Азот Водород | 3 1 | $\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | -2 +1 |
| NH_2OH гидроксиламин | Азот Кислород Водород | 3 2 1 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \swarrow \\ \text{N} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H} \\ \searrow \\ \text{H} \end{array}$ | -1 -2 +1 |

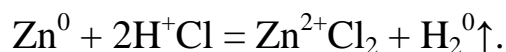
Определение степени окисления элемента в какой либо молекуле сводится к простой арифметической операции.

Например, необходимо определить степень окисления фосфора в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 . Поскольку у кислорода степень окисления -2 , а у водорода $+1$, то для нулевой суммы всей молекулы у фосфора степень окисления должна быть равна $+5$:

$$[3 \cdot (+1) + 1 \cdot (+5) + 4 \cdot (-2) = 0].$$

5.2. Характерные особенности окислительно-восстановительных реакций

Существует обширный класс химических реакций, в ходе которых степень окисления у атомов или ионов изменяется. Например, реакция



В ней участвуют атомы цинка, ионы водорода и хлора; в ходе реакции степень окисления цинка повышается от 0 до $+2$, а ионов водорода – понижается от $+1$ до 0 .

Окислением называется процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления.

Вещество, в состав которого входит элемент с низшей степенью окисления, способный отдавать электроны, называется **восстановителем**. В процессе отдачи электронов восстановитель окисляется.

Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления, называется **восстановлением**.

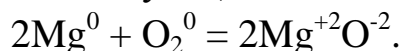
Вещество, в состав которого входит элемент с высшей степенью окисления, способный присоединить электроны, называется **окислителем**. В процессе присоединения электронов окислитель восстанавливается.

Известно, что атомы металлов имеют на внешнем энергетическом уровне мало электронов и способны отдавать их при химических реакциях, то есть окисляться, а неметаллы (на внешнем энергетическом уровне от 4 до 7 электронов) склонны присоединять электроны и восстанавливаться, следовательно, атомы металлов – восста-

новители (отдавая электроны, сами окисляются), а атомы неметаллов – окислители (присоединяя электроны, сами восстанавливаются).

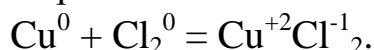
Приведем примеры окислительно–восстановительных реакций.

1. Горение магния на воздухе (или в кислороде):



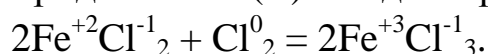
Атом магния отдает два электрона атому кислорода. У последнего степень окисления понижается от 0 до -2, а степень окисления магния повышается от 0 до +2. Следовательно, магний окисляется, а кислород восстанавливается; магний – восстановитель, а кислород – окислитель.

2. Горение меди в хлоре:



Атом меди отдает два электрона двухатомной молекуле хлора. Степень окисления хлора понижается от 0 до -1, а степень окисления меди повышается от 0 до +2. Хлор восстанавливается и выступает в роли окислителя. Медь окисляется и является восстановителем.

3. Окисление хлорида железа (II) в водном растворе хлора:



Двухзарядный ион железа отдает один электрон атому хлора. При этом степень окисления повышается от +2 до +3, степень окисления хлора понижается от 0 до -1. Хлорид железа (II) окисляется, превращаясь в хлорид железа (III), и является восстановителем. Хлор при этом восстанавливается и выступает в роли окислителя.

Способность металлов, а также их гидратированных ионов окисляться (восстанавливаться) в водной среде в ходе химических реакций можно установить по ряду напряжений, о чем будет сказано в теме «Электродные потенциалы».

5.3. Изменение окислительно–восстановительных свойств элементов в зависимости от строения их атомов

Способность химических элементов присоединять или отдавать электроны связана со строением атомов и положением их в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Атомы металлов в химических реакциях способны лишь отдавать электроны и быть восстановителями. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы.

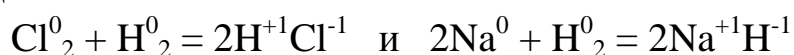
Атомы неметаллов (за исключением фтора), в зависимости от свойств партнеров, с которыми они взаимодействуют, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например, в реакциях:



Однако у химически активных неметаллов проявляются преимущественно окислительные свойства. Их часто используют на практике в качестве окислителей (O_2 , Cl_2).

Атомы водорода в зависимости от свойств партнера могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, в реакциях



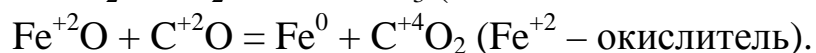
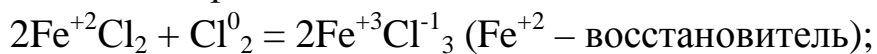
При взаимодействии с хлором водород является восстановителем, так как в молекуле HCl электронная пара сильно смещена в сторону ядра атома хлора. При нагревании натрия в струе водорода образуется гидрид натрия. Электронная пара, обуславливающая химическую связь, сильно смещена в сторону водорода. Степень окисления водорода в этом соединении равна -1. Таким образом, водород в этой реакции является окислителем. Однако для водорода более характерна тенденция к отдаче электронов и чаще всего водород используют как восстановитель.

Одноатомные молекулы благородных газов (He , Ne , $\text{Ar} \dots$) практически не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, что находится в согласии со строением их атомов (внешний энергетический уровень полностью заполнен электронами).

У ионов металлов и неметаллов в высших степенях окисления восстановительные свойства отсутствуют. Такие частицы в окислительно-восстановительных реакциях могут проявлять только окислительные свойства (присоединять электроны). В связи с этим соединения, в состав которых входят частицы (ионы) с высшей степенью

окисления, используются в качестве окислителей (KMnO_4 , HNO_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.).

Соединения, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления в зависимости от условий протекания реакции и от тех веществ, с которыми они реагируют, могут выступать как в роли восстановителей, так и в роли окислителей:



Ион железа в высшей степени окисления обладает только окислительными свойствами. Так, феррат калия K_2FeO_4 – один из наиболее сильных окислителей.

Вещества, в состав которых входят ионы неметаллов (например, Cl^{-1} , Br^{-1} , S^{-2} , I^{-1}), за счет последних могут выступать только в роли восстановителей, так как содержат элементы в низших степенях окисления.

В пределах каждого периода с возрастанием порядкового номера элемента восстановительная способность атомов понижается, а окислительная – повышается.

Так во II периоде литий – только восстановитель, а фтор – только окислитель. Это результат постепенного заполнения электронами внешнего электронного уровня (у атома лития – 1 электрон, у атома фтора – 7 электронов из 8 возможных на данном уровне).

В пределах каждой главной подгруппы с возрастанием порядкового номера элемента восстановительная способность их атомов возрастает, а окислительная способность постепенно убывает. Так в главной подгруппе VI группы кислород – сильный окислитель, а теллур – очень слабый окислитель, а в некоторых реакциях он выступает даже как восстановитель. Аналогичное явление наблюдается также в отношении их химических соединений. Эти закономерности обусловлены увеличением величины радиусов атомов элементов.

5.4. Важнейшие окислители и восстановители

Как окислителями, так и восстановителями могут выступать простые и сложные вещества, а также частицы, содержащие в своем составе атомы, способные изменить степень окисления.

Определить, является ли соединение окислителем или восстановителем можно по степени окисления атома в соединении.

Есть простые и сложные вещества, которые могут быть только восстановителями, а есть вещества, которые способны проявлять только окислительные свойства.

Все простые и сложные вещества можно разделить на три группы (табл. 11):

Таблица 11

Некоторые важнейшие окислители и восстановители

| Восстановитель | Вещества, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства | Окислитель |
|---|---|--|
| 1. Нейтральные атомы металлов Zn, Mg, Fe, Cu и др. | 1. Нейтральные атомы и молекулы неметаллов S, O ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ и др. | 1. F ₂ , O ₃ и др |
| 2. Соединения, содержащие атомы элементов с низшей степенью окисления H ₂ S ⁻² , Na ₂ S ⁻² , N ⁻³ H ₃ , P ⁻³ H ₃ , HI ⁻ , HBr ⁻ , Sn ⁺² Cl ₂ , Fe ⁺² SO ₄ и др. | 2. Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления HN ⁺³ O ₂ , H ₂ O ⁻ ₂ H ₃ P ⁺³ O ₃ , H ₂ S ⁺⁴ O ₃ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁺⁴ O ₂ и др. | 2. Соединения, содержащие атомы элементов с высшей степенью окисления HCl ⁺⁷ O ₄ , KMn ⁺⁷ O ₄ , H ₂ S ⁺⁶ O ₄ , Cr ⁺⁶ O ₃ , K ₂ Cr ₂ ⁺⁶ O ₇ , K ₂ Cr ⁺⁶ O ₄ , Cu ⁺² O, HN ⁺⁵ O ₃ , Pb ⁺⁴ O ₂ и др. |

I группа – вещества, проявляющие только восстановительные свойства. К ним относятся нейтральные атомы металлов и соединения, содержащие элементы с низшей степенью окисления.

II группа – вещества, проявляющие только окислительные свойства. К ним относятся фтор и соединения, содержащие атомы с высшей степенью окисления.

III группа – вещества, которые в одних реакциях выступают окислителями, а в других – восстановителями. К ним относятся нейтральные атомы (молекулы) неметаллов (за исключением фтора) и соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления.

Количественной характеристикой активности (силы) восстановителя и окислителя является стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Стандартные значения таких потенциалов можно найти в специальных таблицах.

Окислительные свойства тем сильнее, а восстановительные тем слабее, чем больше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала, и наоборот, восстановительные свойства тем сильнее, а окислительные тем слабее, чем меньше алгебраическая величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

5.5. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования).

Классификация окислительно-восстановительных реакций основана на функциях, выполняемых окислителем и восстановителем, а также на принадлежности окислителя и восстановителя к разным или одинаковым соединениям.

Реакции межмолекулярного окисления-восстановления. Реакции, которые идут с изменением степени окисления атомов в молекулах разных веществ, т. е. окислитель и восстановитель принадлежат разным молекулам (веществам).

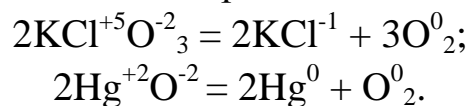
Межмолекулярные – это такие реакции, в которых молекулы, атомы или ионы элементов, входящие в состав одного вещества и являющиеся окислителем, взаимодействуют с молекулами, ионами, атомами, входящими в состав другого вещества (восстановителя): например:



Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Реакции, которые идут с изменением степени окисления разных атомов в одной молекуле, т. е. окислитель и восстановитель входят в состав одной молекулы. При этом атом с более высокой степенью окис-

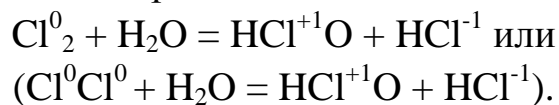
ления является окислителем и окисляет атом другого элемента с меньшей степенью окисления.

Во внутримолекулярных реакциях изменяется степень окисления элементов одного и того же вещества таким образом, что одни из них окисляются, а другие – восстанавливаются. К таким реакциям относится, например, разложение бертолетовой соли и оксида ртути (II):



Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования). Реакции, которые идут с изменением степени окисления одинаковых атомов в молекуле одного и того же вещества, т. е. функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же элемент. Эти реакции возможны для веществ, которые содержат атомы с промежуточной степенью окисления.

В реакциях диспропорционирования атомы одного и того же вещества так взаимодействуют друг с другом, что одни отдают электроны (окисляются), а другие их присоединяют (восстанавливаются). Например, растворение хлора в воде:



5.6. Методика составления окислительно–восстановительных реакций на основе метода электронного баланса

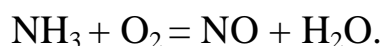
С точки зрения электронной теории, окислительно-восстановительными реакциями называются такие реакции, при протекании которых происходит переход электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим. Поскольку электроны в окислительно-восстановительных реакциях переходят только от восстановителя к окислителю, а молекулы исходных веществ и продуктов реакции электронейтральны, то *число электронов, отданных восстановителем, всегда равно числу электронов, принятых окислителем.* Это положение называется *электронным балансом* и лежит в основе нахождения ко-

коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций **методом электронного баланса**.

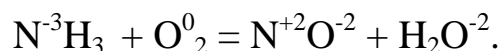
Согласно этому методу, число молекул окислителя и число молекул восстановителя в уравнении окислительно-восстановительных реакций должны быть такими, чтобы количество принимаемых и отдаваемых электронов было одинаковым.

Рассмотрим применение метода электронного баланса при нахождении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций на конкретных примерах.

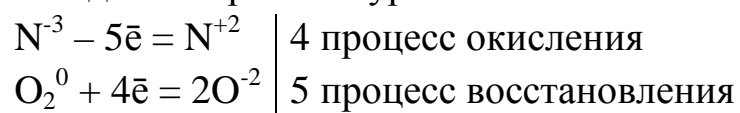
1. При каталитическом окислении аммиака NH_3 кислородом O_2 образуется оксид азота NO и вода H_2O . Запишем схему процесса с помощью формул:



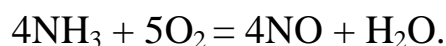
Над символами элементов, изменяющихся в процессе реакции степень окисления, подпишем их значения:



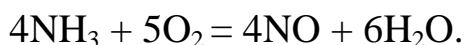
По изменению величины степеней окисления видно, что азот в молекуле аммиака окисляется, а молекула кислорода – восстанавливается, то есть аммиак является восстановителем, а кислород – окислителем. Из этой схемы также вытекает, что атом азота, изменяя степень окисления от -3 до $+2$, отдает кислороду пять электронов. Поскольку водород степень окисления не меняет, то молекула аммиака будет отдавать всего 5 электронов. Атом кислорода принимает 2 электрона (степень окисления меняется от 0 до -2), следовательно, молекула кислорода будет принимать 4 электрона. Запишем указанные процессы в виде электронных уравнений:



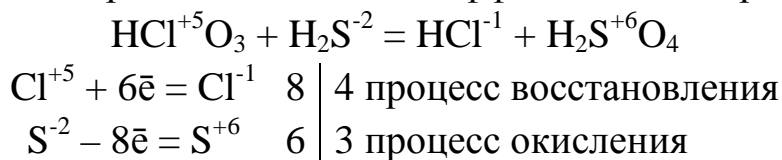
Согласно методу электронного баланса, количества молекул окислителя и восстановителя нужно взять такими, чтобы числа принимаемых и отдаваемых электронов были равными. Для этого каждое из полученных электронных уравнений необходимо умножить на соответствующий коэффициент. Коэффициенты электронного баланса называются стехиометрическими коэффициентами:



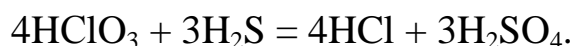
Последний коэффициент находим, подсчитав число атомов водорода в правой и левой частях уравнения. Окончательно получаем:



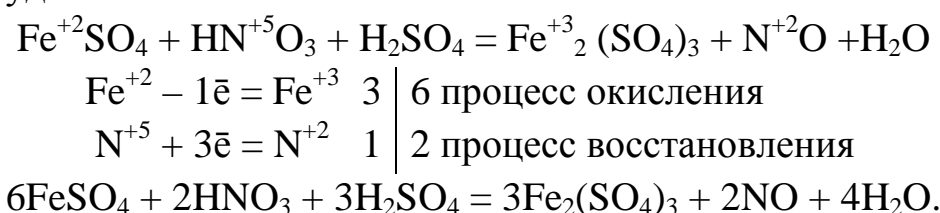
2. Если числа электронов, отдаваемых молекулой восстановителя и принимаемых молекулой окислителя, имеют общий делитель, то на него можно сократить основные коэффициенты, например:



Наибольший общий делитель равен 2. Коэффициенты в уравнении следующие:

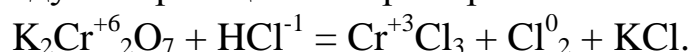


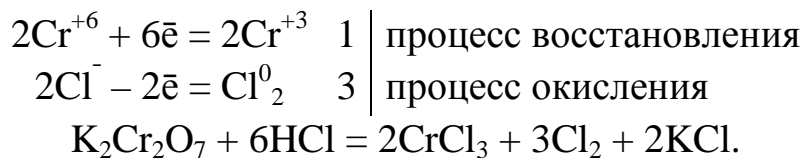
3. Если число участвующих в реакции атомов нечетное, а в результате ее должно получиться четное число атомов хотя бы одного из изменяющих степени окисления элементов, то основные коэффициенты удваиваются:



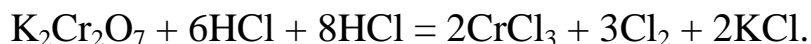
В рассмотренном примере при протекании окислительно-восстановительной реакции принимает участие серная кислота в качестве среды. Она необходима для связывания образовавшегося трехвалентного железа. Нужное количество молекул H_2SO_4 определяется после расстановки коэффициентов перед продуктами реакции в соответствии с основными коэффициентами в левой части уравнения. Водород и кислород уравниваются в последнюю очередь добавлением молекул воды.

4. Окислитель или восстановитель, кроме основной окислительно-восстановительной реакции, расходуется также на связывание образующихся продуктов реакции. Например:





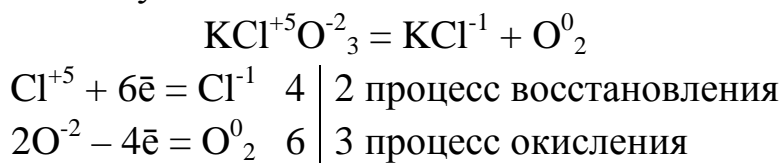
На связывание продуктов реакции в соответствии с основными коэффициентами необходимо 8 молекул HCl, которые не окисляются (на образование 2 молекул CrCl₃ и 2 молекул KCl). Таким образом:



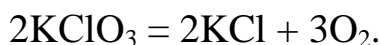
Уравниваем водород и кислород, добавив в правую часть уравнения 7 молекул воды H₂O, и окончательно получаем:



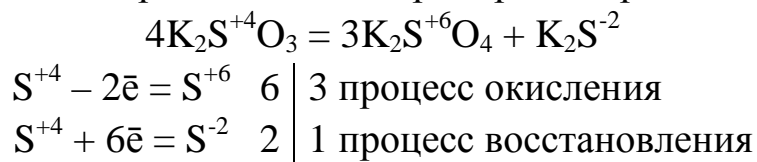
5. Оба элемента: и отдающий и принимающий электроны находятся в одной молекуле:



Основные коэффициенты 2 и 3 ставятся в правой части уравнения, левая часть уравнивается по правой части:



6. Один и тот же элемент окисляется и восстанавливается. Такие реакции называются реакциями диспропорционирования:



Рассмотренный способ подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях не является единственным. Существуют и другие способы. Однако во всех случаях главным остается нахождение основных коэффициентов электронного баланса.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность окислительно-восстановительных процессов?
2. Дать определения степени окисления и валентности.
3. Какие существуют правила для определения степени окисления?

4. Что называется процессом окисления?
5. Что называется процессом восстановления?
6. Какие вещества могут выступать в качестве окислителей, а какие в качестве восстановителей?
7. Как изменяется восстановительная способность атомов элементов в периодах и группах таблицы Д.И. Менделеева?
8. Как изменяется окислительная способность атомов элементов в периодах и группах таблицы Д.И. Менделеева?
9. Какие вещества являются важнейшими окислителями и восстановителями?
10. Что является количественной характеристикой активности окислителя и восстановителя?
11. Какие существуют типы окислительно-восстановительных реакций?
12. Какие реакции называют межмолекулярными?
13. В чем сущность реакций внутримолекулярного окисления – восстановления?
14. Какие реакции называют реакциями диспропорционирования?
15. В чем сущность метода электронного баланса составления уравнений окислительно-восстановительных реакций?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2002. – 743 с. – ISBN 5-06-003363-5.
2. *Коровин, Н. В.* Общая химия : учеб. для техн. напр. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 1998. – 559 с. – ISBN 5-06-003471-2.
3. *Лучинский, Г. П.* Курс химии: учеб. для инженерно-техн. вузов / Г. П. Лучинский. – М. : Высш. шк., 1985. – 416 с.
4. *Кудрявцев, А. А.* Составление химических уравнений: учеб. пособие для высш. техн. учеб. заведений / А. А. Кудрявцев. – М. : Высш. шк., 1991. – 320 с.
5. *Суворов, А. В.* Общая химия : учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб. : Химия, 1995. – 624 с. – ISBN 5-7245-1018-9.
6. *Павлов, Н. Н.* Теоретические основы общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Н. Павлов. – М. : Высш. шк., 1978. – 304 с.
7. *Общая химия : учебник* / под ред. Е. М. Соколовской и Л. С. Гузея. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 640 с.
8. *Ремсден, Э. Н.* Начала современной химии / Э. Н. Ремсден. – Л. : Химия. 1989. – 784 с.
9. *Блинов, Л. Н.* Химия: основные понятия, термины и законы. / Л. Н. Блинов, И. Л. Перфилова, Л. В. Юмашева, Р. Г. Чувиляева. – М. : КНОРУС. 2010. – 160 с.
10. *Зайцев, О. С.* Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. – М. : Химия. 1990. – 332 с.
11. *Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
12. *Глинка, Н. Л.* Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 1985. – 704 с.
13. *Новиков, Г. И.* Общая химия / Г. И. Новиков. – М. : Высш. шк., 1988. – 256 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Важнейшие окислители и восстановители

| Окислители | Восстанавливаются до ... | Восстановители | Окисляются до ... |
|--|--|---|---|
| Неметаллы VI, VII групп. Их атомы принимают электроны и понижают степень окисления | $S^{-2}, O^{-2}, F^{-}, Cl, Br, I$ | Металлы и некоторые неметаллы (H_2, C). Они отдают электроны и повышают степень окисления. Zn, Al, Cr и др. могут окисляться в щелочной среде | $Me - n\bar{e} = Me^{+n}$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$ $[Al(OH)_4]$ |
| Ионы металлов с высшей степенью окисления: $Fe^{+3}, Cu^{+2}, Pb^{+4}, Sn^{+4}, Co^{+3}, Ni^{+3}$ | $Fe^{+2}, Cu^{+}, Pb^{+2}, Sn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$ | Ионы металлов с низкой степенью окисления: $Fe^{+2}, Cu^{+}, Pb^{+2}, Sn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$ | $Fe^{+3}, Cu^{+2}, Pb^{+4}, Sn^{+4}, Co^{+3}, Ni^{+3}$ |
| Растворы кислот HNO_3 конц. HNO_3 разб. HNO_3 оч. разб. H_2SO_4 конц. $HClO, HClO_2, HClO_3, HClO_4$ HIO_3, HIO_4 $HBrO, HBrO_3$ | H_2 NO_2 NO NH_3 SO_2 Cl^{-} I_2 или I^{-} Br^{-} | H_2O_2 | $2O^{-2} - 4\bar{e} = O_2$ |
| Соединения, содержащие атомы с высшим значением степени окисления: K_2CrO_4 в щелочной среде $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде $KMnO_4$ в кислой среде $KMnO_4$ в нейтральной среде $KMnO_4$ в щелочной среде | Cr^{+3} Cr^{+3} Mn^{+2} MnO_2 MnO_4^{-2} | Кислотные оксиды и соответствующие им кислоты, соли со средним значением степени окисления: $SO_2, H_2SO_3, HNO_2, KCrO_2$ | соединений с высшим значением степени окисления: $SO_3, H_2SO_4, HNO_3, K_2CrO_4$ (в щелочной среде), $K_2Cr_2O_7$ (в кислой среде) |
| H_2O_2 | $2O^{-1} + 2\bar{e} = 2O^{-2}$ (H_2O) | | |
| Кислородные кислоты со средним значением степени окисления: H_2SO_3 HNO_2 | S NO | | |

Современная периодическая сист

| Период | Группа 1 | Группа 2 | | | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|
| Period | Ia | IIa | | | | | | | | |
| 1 | 1.00794 1 H 1s ¹ -269.14 -252.87 2.02/- Hydrogen Водород <i>Hydrogenium</i> | | | | | | | | | |
| 2 | 6.941 3 Li [He]2s ¹ 180.54 1347 0.98/0.97 Lithium Литий | 9.012182 4 Be 2s ² 1278 2970 1.57/1.47 Beryllium Бериллий | | | | | | | | |
| 3 | 22.989770 11 Na [Ne]3s ¹ 97.86 883.15 0.93/1.01 Sodium Натрий <i>(Natrium)</i> | 24.3050 12 Mg 3s ² 648.8 1107 1.31/1.23 Magnesium Магний | | | | | | | | |
| 4 | 39.0983 19 K [Ar]4s ¹ 63.65 774 0.82/0.91 Potassium Калий <i>(Kalium)</i> | 40.078 20 Ca 4s ² 839 1487 1.00/1.04 Calcium Кальций | 44.955910 21 Sc 3d ¹ 4s ² 1541 2831 1.36/1.20 Scandium Скандий | 47.867 22 Ti 3d ² 4s ² 1670 3287 1.54/1.32 Titanium Титан | 50.9415 23 V 3d ³ 4s ² 1890 3380 1.63/1.45 Vanadium Ванадий | 51.9961 24 Cr 3d ⁵ 4s ¹ 1857 2672 1.66/1.56 Chromium Хром | 54.938046 25 Mn 3d ⁵ 4s ² 1244 1962 1.55/1.60 Manganese Марганец <i>(Manganum)</i> | 55.845 26 Fe 3d ⁶ 4s ² 1535 2750 1.83/1.64 Iron Железо <i>(Ferrum)</i> | 58.933200 27 Co 3d ⁷ 4s ² 1495 2870 1.88/1.70 Cobalt Кобальт <i>(Cobaltum)</i> | |
| 5 | 85.4678 37 Rb [Kr]5s ¹ 38.89 687.2 0.82/0.89 Rubidium Рубидий | 87.62 38 Sr 5s ² 769 1384 0.95/0.99 Strontium Стронций | 88.90585 39 Y 4d ¹ 5s ² 1522 3337 1.22/1.11 Yttrium Иттрий | 91.224 40 Zr 4d ² 5s ² 1852 4377 1.33/1.22 Zirconium Цирконий | 92.90638 41 Nb 4d ⁴ 5s ¹ 2468 4742 1.6/1.23 Niobium Ниобий | 95.94 42 Mo 4d ⁵ 5s ¹ 2617 4612 2.16/1.30 Molybdenum Молибден <i>(Molybdaenum)</i> | 97 43 Tc 4d ⁵ 5s ² 2172 4877 1.9/1.36 Technetium Технеций | 101.07 44 Ru 4d ⁷ 5s ¹ 2310 (-3900) 2.2/1.42 Ruthenium Рутений | 102.90550 45 Rh 4d ⁸ 5s ¹ 1966 3727 2.2/1.5 Rhodium Родий | |
| 6 | 132.90545 55 Cs [Xe]6s ¹ 28.5 678.4 0.79/0.86 Cesium Цезий <i>(Caesium)</i> | 137.327 56 Ba 6s ² 725 1640 0.89/0.97 Barium Барий | 138.9055 57 La 5d ¹ 6s ² 920 3454 1.10/1.08 Lanthanum Лантан | 178.46 72 Hf 4f ¹⁴ 5d ² 6s ² 2227 4602 1.3/1.23 Hafnium Гафний | 180.9479 73 Ta 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 2996 5425 1.5/1.33 Tantalum Тантал | 183.84 74 W 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² 3410 5860 1.7/1.40 Tungsten (Wolfram) Вольфрам <i>(Wolframium)</i> | 186.207 75 Re 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² 3180 5627 1.9/1.46 Rhenium Рений | 190.23 76 Os 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² 3045 5027 2.2/1.52 Osmium Осмий | 192.217 77 Ir 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² 2410 4130 2.2/1.6 Iridium Иридий | |
| 7 | (223) 87 Fr [Rn]7s ¹ 27 677 0.7/0.86 Francium Франций | (226) 88 Ra 7s ² 970 1140 0.89/0.97 Radium Радий | (227) 89 Ac 6d ¹ 7s ² 1050 (-3250) 1.1/1.0 Actinium Актиний | (261) 104 Rf 5f ¹⁴ 6d ² 7s ² Rutherfordium Резерфордий | (262) 105 Db 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ² Dubnium Дубний | (263) 106 Sg 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ² Seaborgium Сиборгий | (264) 107 Bh 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ² Bohrium Борий | (265) 108 Hs 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ² Hassium Хассий | (268) 109 Mt 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² Mitnerium Мейтнерий | |
| | | | 140.116 58 Ce 4f ⁶ 6s ² 798 3426 -1.2/1.1 Cerium Церий | 140.90765 59 Pr 4f ⁶ 6s ² 931 3512 -1.2/1.1 Praseodymium Прозодим | 144.24 60 Nd 4f ⁶ 6s ² 1021 3068 -1.2/1.1 Neodymium Неодим | (145) 61 Pm 4f ⁶ 6s ² 1168 2460 1.2/1.1 Promethium Прометий | 150.36 62 Sm 4f ⁶ 6s ² 1077 1791 -1.2/1.1 Samarium Самарий | 151.964 63 Eu 4f ⁶ 6s ² 822 1597 -1.2/1.0 Europlium Европий | | |
| | | | (232) 90 Th 6d ² 7s ² 1750 (-3800) 1.11/1.1 Thorium Торий | (231) 91 Pa 5f ² 6d ¹ 7s ² 1572 4230-4500 1.14/1.1 Protactinium Протактиний | (238) 92 U 5f ³ 6d ¹ 7s ² 1132 3818 -1.2/1.2 Uranium Уран | (239) 93 Np 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 639 3902 1.22/1.2 Neptunium Нептуний | (239) 94 Pu 5f ⁶ 7s ² 641 3340 1.2/1.2 Plutonium Плутоний | (243) 95 Am 5f ⁷ 7s ² 996 2607 -1.1/1.2 Americium Америций | | |

Атомная масса, относительная
Атомный номер. Обозначение
Распределение электронов
Температура плавления (°C)
Температура кипения (°C)
Электроотрицательность
(по Полингу/по Аллреду и Рохову)
Название
Латинское название

186.207
75 Re
[Xe] 4f¹⁴5d⁵6s²
3180
5627
1.9/1.46
Rhenium
Рений
Rhenium

Atomic mass, relative
Atomic No. Symbol
Electron configuration
Melting point (°C)
Boiling point (°C)
Electronegativity
(Pauling/Alfred & Rocho)
Name
Latin name

* Element has no stable nuclides. For radioactive elements the value in parentheses refers to the number of nucleons (mass number) of the most stable isotope (IUPAC, 1995)
* Элемент не имеет устойчивых изотопов. Для него в скобках приведено значение массового числа (число нуклонов в ядре) наиболее долгоживущего изотопа (ИЮПАК, 1995).
() Alternative english name
[] American spelling of the element's name
() Альтернативное английское название
[] Американское написание названия элемента

Таблица элементов Д.И. Менделеева

Groups 1...18 IUPAC 1989
Groups IA...VIII...0 IUPAC 1970


Группы 1...18 ИЮПАК, 1989
Группы IA...VIII...0 ИЮПАК, 1970

| | | | | | | | |
|--|--|---|--|---|--|--|--|
| | | | | | | | 18 |
| | | | | | | | 0 |
| | | | | | | | 4.002602 2 He 1s ² <-272.2 -268.93 12.3 eV Helium Гелий |
| | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | |
| | | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | |
| | | 10.811 | 12.011 | 14.00674 | 15.9994 | 18.9984032 | |
| | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| | | 2s ² 2p ¹ 2210 -2600 2.04/2.01 Boron Бор Borum | 2s ² 2p ² -3550 4827 2.55/2.50 Carbon Углерод Carboneum Carbonium | 2s ² 2p ³ -209.86 -195.8 3.04/3.07 Nitrogen Азот Nitrogenium | 2s ² 2p ⁴ -218.4 -182.96 3.44/3.50 Oxygen Кислород Oxygenium | 2s ² 2p ⁵ -219.62 -188.11 3.98/4.10 Fluorine Фтор Fluorium | 2s ² 2p ⁶ -248.7 -246.05 10.8 eV Neon Неон |
| | | 26.981538 | 28.0855 | 30.973761 | 32.066 | 35.4527 | 39.948 |
| | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| | | 3s ² 3p ¹ 660.37 2467 1.61/1.47 | 3s ² 3p ² 1412 2355 1.90/1.74 | 3s ² 3p ³ 44.14 280 2.19/2.06 | 3s ² 3p ⁴ 112.8 444.674 2.58/2.44 | 3s ² 3p ⁵ -100.98 -34.6 3.16/2.83 | 3s ² 3p ⁶ -189.2 -185.7 7.7 eV Argon Аргон |
| | | Aluminium [Aluminium] Алюминий | Silicon Кремний Silicium | Phosphorus Фосфор | Sulphur Сера [Sulphur] | Chlorine Хлор Chlorum | Argon Аргон |
| 10 | 11 | 12 | | | | | |
| VIII | Ib | IIB | | | | | |
| 58.6934 | 63.546 | 65.39 | | | | | |
| 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | | | | | |
| 3d ⁸ 4s ² 1453 2732 1.91/1.75 Nickel Никель Niccolum | 3d ¹⁰ 4s ¹ 1083.4 2567 1.901/1.75 Copper Медь Cuprum | 3d ¹⁰ 4s ² 419.88 907 1.65/1.66 Zinc Цинк Zincum | 69.723 | 72.61 | 74.92160 | 78.96 | 79.904 |
| | | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| | | 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ 29.78 2403 1.81/1.82 | 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² 937.4 2830 2.01/2.02 | 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ 517 (3.7MPa) субл. 615 2.18/2.20 Arsenic Мышьяк Arsenicum | 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 217 684.9 2.55/2.48 | 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ -7.25 58.78 2.96/2.74 | 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ -156.6 -152.3 6.8 eV Krypton Криптон |
| | | Gallium Галлий | Germanium Германий | Selenium Селен | Bromine Бром Bromium | Krypton Криптон | |
| 106.42 | 107.8682 | 112.411 | | | | | |
| 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | | | | | |
| 4d ¹⁰ 1552 3140 2.2/1.4 | 4d ¹⁰ 5s ¹ 961.93 2212 1.9/1.4 | 4d ¹⁰ 5s ² 320.9 765 1.7/1.5 | 114.818 | 118.710 | 121.760 | 127.60 | 126.90447 |
| | | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| | | 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ 156.78 2080 1.78/1.5 | 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² 231.88 2270 1.96/1.7 | 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ 630.5 1750 2.05/1.8 | 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ 449.5 989.8 2.1/2.0 | 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ 113.5 184.35 2.66/2.2 | 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ -111.9 -107.1 5.85 eV Xenon Ксенон |
| | | Indium Индий | Tin Олово Stannum | Antimony Сурьма (Stibium) | Tellurium Теллур | Iodine Иод Iodium | Xenon Ксенон |
| 195.078 | 196.96655 | 200.59 | | | | | |
| 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | | | | | |
| 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ 1773.5 3830 2.2/1.4 | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ 1064.43 2807 2.54/1.42 | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² -38.86 356.6 1.9/1.5 | 204.3833 | 207.2 | 208.98038 | (210) | (222) |
| | | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| | | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ 303.5 1457 1.62/1.44 | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² 327.5 1740 2.33/1.55 | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ 271.3 1564 2.02/1.67 | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ 254 962 2.0/1.76 | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ 302 337 2.2/1.86 | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ -71.0 -107.1 5.1 eV Radon Радон |
| | | Thallium Таллий | Lead Свинец (Plumbum) | Bismuth Висмут Bismuthum | Polonium Полоний | Astatine Астат Astatium | Radon Радон |
| (269) | () | (277) | | | | | |
| 110 Uun | 111 Uuu | 112 Uub | 113 Unt | 114 Uuq | © P.C. Сайфуллин, А.Р.Сайфуллин, 2004 © R.S.Saifullin, A.R.Saifullin, 2004 | | |
| 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² | 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² | 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² | 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² 7p ¹ | 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² 7p ² | | | |
| Ununnilium Унуннилий | Unununium Унунуний | Ununbium Унунбий | Ununtrium Унунтрий | Ununquadium Унунквадий | | | |
| Mar. 2004 | | | | | | | |
| 157.25 | 158.92534 | 162.50 | 164.93032 | 167.26 | 168.93421 | 173.04 | 174.967 |
| 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 1312 3250 -1.2/1.1 | 4f ⁹ 6s ² 1356 3123 -1.2/1.1 | 4f ¹⁰ 6s ² 1409 2562 -1.2/1.1 | 4f ¹¹ 6s ² 1474 2695 -1.2/1.1 | 4f ¹² 6s ² 1529 2863 -1.2/1.1 | 4f ¹³ 6s ² 1545 1947 -1.2/1.1 | 4f ¹⁴ 6s ² 819 1193 -1.2/1.1 | 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 1663 3302 -1.2/1.1 |
| | | Dysprosium Диспрозий | Holmium Гольмий | Erbium Эрбий | Thulium Тулий | Ytterbium Иттербий | Lutetium Лютеций |
| (247) | (247) | (252) | (251) | (257) | (258) | (259) | (260) |
| 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |
| 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² 1340 3110 1.2/1.2 | 5f ⁷ 7s ² 1050 2830 -1.1/1.2 | 5f ¹⁰ 7s ² 900 1227 1.2/1.2 | 5f ¹¹ 7s ² 860 - 1.3/- | 5f ¹² 7s ² - - 1.3/1.2 | 5f ¹³ 7s ² - - 1.2/1.2 | 5f ¹⁴ 7s ² - - 1.3/- | 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² - - 1.3/- |
| | | Californium Калифорний | Einsteinium Эйнштейний | Fermium Фермий | Mendelevium Менделеев | Nobelium Нобелий | Lawrencium Лоуренсий |

Относительная электроотрицательность элементов

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------|
| H 2,1 | | | | | | | | | | | | | | | | He – | |
| Li 1,0 | Be 1,47 | | | | | | | | | | | B 2,01 | C 2,50 | N 3,07 | O 3,50 | F 4,0 | Ne – |
| Na 0,97 | Mg 1,23 | | | | | | | | | | | Al 1,47 | Si 1,74 | P 2,06 | S 2,44 | Cl 2,83 | Ar – |
| K 0,91 | Ca 1,04 | Sc 1,20 | Ti 1,32 | V 1,45 | Cr 1,56 | Mn 1,60 | Fe 1,64 | Co 1,70 | Ni 1,75 | Cu 1,75 | Zn 1,66 | Ga 1,82 | Ge 2,02 | As 2,20 | Se 2,48 | Br 2,74 | Kr – |
| Rb 0,89 | Sr 0,99 | Y 1,11 | Zr 1,22 | Nb 1,23 | Mo 1,30 | Tc 1,36 | Ru 1,42 | Rh 1,45 | Pd 1,35 | Ag 1,42 | Cd 1,46 | In 1,49 | Sn 1,72 | Sb 1,82 | Te 2,01 | I 2,21 | Xn – |
| Cs 0,86 | Ba 0,97 | La 1,08 | Hf 1,23 | Ta 1,33 | W 1,40 | Re 1,46 | Os 1,52 | Ir 1,55 | Pt 1,46 | Au 1,42 | Hg 1,44 | Tl 1,44 | Pb 1,55 | Bi 1,67 | Po 1,76 | At 1,90 | Rn – |
| Fr 0,86 | Ra 0,97 | Ac 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ce 1,08 | Pr 1,08 | Nd 1,07 | Pm 1,07 | Sm 1,07 | Eu 1,01 | Gd 1,11 | Tb 1,10 | Dy 1,10 | Ho 1,10 | Er 1,11 | Tm 1,11 | Yb 1,06 | Lu 1,14 | | | | |
| Th 1,11 | Pa 1,14 | U 1,22 | Np 1,22 | Pu 1,2 | Am 1,2 | Cm 1,2 | Bk 1,2 | Cf 1,2 | Es 1,2 | Fm 1,2 | Md 1,2 | No 1,2 | Lr – | | | | |

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ
Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au

активность металлов уменьшается 

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

| | H ⁺ | Li ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Sr ²⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Mn ²⁺ | Zn ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ⁺ | Pb ²⁺ | Sn ²⁺ | Cu ²⁺ | |
|---|----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|---|
| OH ⁻ | | P | P | P | P | P | M | H | M | H | H | H | H | H | H | H | H | - | - | H | H | H | |
| F ⁻ | P | M | P | P | P | M | H | H | H | M | H | H | H | P | P | P | P | P | - | H | P | P | |
| Cl ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | H | P | M | P | P |
| Br ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | H | M | M | P | P |
| I ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | ? | P | ? | P | P | P | P | P | H | H | H | M | P |
| S ²⁻ | P | P | P | P | P | - | - | - | H | - | - | H | - | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| HS ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | ? | ? | ? | ? | ? | H | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? |
| SO ₃ ²⁻ | P | P | P | P | P | H | H | M | H | ? | - | H | ? | H | H | ? | M | H | H | H | H | ? | ? |
| HSO ₃ ⁻ | P | ? | P | P | P | P | P | P | P | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? |
| SO ₄ ²⁻ | P | P | P | P | P | H | M | P | H | P | P | P | P | P | P | P | P | M | - | H | P | P | |
| HSO ₄ ⁻ | P | P | P | P | P | ? | ? | ? | - | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | H | ? | ? |
| NO ₃ ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | - | P |
| NO ₂ ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | ? | ? | ? | ? | P | M | ? | ? | M | ? | ? | ? | ? | ? |
| PO ₄ ³⁻ | P | H | P | P | - | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| HPO ₄ ²⁻ | P | ? | P | P | P | H | H | M | H | ? | ? | H | ? | ? | ? | ? | H | ? | ? | ? | M | H | ? |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | ? | ? | P | ? | ? | ? | ? | P | P | P | ? | - | ? | ? |
| CO ₃ ²⁻ | P | P | P | P | P | H | H | H | H | ? | ? | H | - | H | H | H | H | H | ? | ? | H | ? | H |
| HCO ₃ ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | ? | ? | P | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | P | ? | ? |
| CH ₃ COO ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | - | P | P | - | P | P | P | P | P | P | P | P | - | P |
| SiO ₃ ²⁻ | H | H | P | P | ? | H | H | H | H | ? | ? | H | ? | ? | ? | ? | H | H | ? | ? | H | ? | ? |

“P” – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O)

“M” – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O)

“H” – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды)

“-” – в водной среде разлагается

“?” – нет достоверных сведений о существовании соединений

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | | |
|----------|---|----|
| | ПРЕДИСЛОВИЕ..... | 3 |
| Глава 1. | ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ..... | 4 |
| | 1.1. Вещество. Формулы веществ..... | 4 |
| | 1.2. Физические и химические явления и процессы... | 12 |
| | 1.3. Стехиометрические законы..... | 14 |
| | Вопросы для самоконтроля..... | 22 |
| Глава 2. | СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА..... | 23 |
| | 2.1 Атом. Строение атома..... | 23 |
| | 2.2. Модели строения атомов..... | 26 |
| | 2.3. Квантовые числа..... | 30 |
| | 2.4. Основные принципы распределение электронов по энергетическим уровням..... | 34 |
| | 2.5. Периодический закон. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева..... | 37 |
| | 2.6. Периодические изменения свойств элементов.... | 42 |
| | Вопросы для самоконтроля..... | 44 |
| Глава 3. | ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ..... | 46 |
| | 3.1. Химическая связь. Типы связей..... | 46 |
| | 3.1.1. Ковалентная связь..... | 47 |
| | 3.1.2. Ионная связь..... | 55 |
| | 3.1.3. Металлическая связь..... | 58 |
| | 3.1.4. Межмолекулярные взаимодействия..... | 59 |
| | 3.2. Агрегатное состояние..... | 62 |
| | 3.3. Зонная теория..... | 67 |
| | Вопросы для самоконтроля..... | 68 |
| Глава 4. | ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ..... | 69 |
| | 4.1. Растворы. Общая характеристика..... | 69 |
| | 4.2. Электролиты и электролитическая диссоциация. | 78 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3. | Гидролиз..... | 86 |
| 4.4. | Дисперсные системы..... | 89 |
| 4.4.1 | Мицеллярная теория строения коллоид- ной частицы..... | 94 |
| 4.4.2. | Эффект Тиндаля..... | 97 |
| | Вопросы для самоконтроля..... | 99 |
| Глава 5. | ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ..... | 101 |
| 5.1. | Степень окисления и валентность..... | 101 |
| 5.2. | Характерные особенности окислительно- восстановительных реакций..... | 103 |
| 5.3. | Изменение окислительно–восстановительных свойств элементов в зависимости от строения их атомов..... | 104 |
| 5.4. | Важнейшие окислители и восстановители..... | 107 |
| 5.5. | Типы окислительно-восстановительных реакций | 108 |
| 5.6. | Методика составления окислительно– восстановительных реакций на основе метода электронного баланса..... | 109 |
| | Вопросы для самоконтроля..... | 112 |
| | БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК..... | 114 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ..... | 115 |

Учебное издание

ЧЕРНОВА Ольга Борисовна
КУЗУРМАН Валентина Алексеевна
ДИДЕНКО Сергей Владимирович и др.

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ НЕХИМИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ**
Начала общей химии. Строение атома. Растворы.

Подписано в печать 01.12.11.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 6,97. Тираж 300 экз.
Заказ

Издательство
Владимирского государственного университета имени
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87