

**Л. Н. Блинов, И. Л. Перфилова,
Л. В. Юмашева, Р. Г. Чувиляев**

СПРАВОЧНИК ПО ХИМИИ

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ
ТЕРМИНЫ
ЗАКОНЫ
СХЕМЫ
ФОРМУЛЫ
СПРАВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ
ГРАФИКИ**

5	B Бор 0,758	6	C Углерод 0,631	7	N Азот 0,803	8	1,0
13	Al Алюминий 0,879	14	Si Кремний 0,789	15	P Фосфор 0,812	16	



• ПРОСПЕКТ •

**Л. Н. Блинов, И. Л. Перфилова,
Л. В. Юмашева, Р. Г. Чувиляев**

СПРАВОЧНИК ПО ХИМИИ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

ТЕРМИНЫ

ЗАКОНЫ

СХЕМЫ

ФОРМУЛЫ

СПРАВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ

ГРАФИКИ



• ПРОСПЕКТ •

Москва
2017

УДК 373.167.1:54+54(075.8)
ББК 24я721я73
Х-46

**Блинов Л. Н., Перфилова И. Л.,
Юмашева Л. В., Чувиляев Р. Г.**

Справочник по химии: учебное пособие. — Москва :
Х-46 Проспект, 2017. — 160 с.

ISBN 978-5-392-23071-6

В пособии представлено современное интегрированное изложение базисных понятий, терминов и законов химии. Они вводятся последовательно, в соответствии с логикой дисциплины и с основными разделами курса. Текстовый материал дополнен необходимыми иллюстрациями и справочными материалами. В приложениях представлены конкретные данные, необходимые для проведения сопоставительных анализов и расчетов по химическим процессам.

Пособие составлено в соответствии с Государственным образовательным стандартом и примерной программой по химии для технических направлений и специальных вузов, адресовано как студентам, так и абитуриентам.

УДК 373.167.1:54+54(075.8)
ББК 24я721я73

ISBN 978-5-392-23071-6

© Л. Н. Блинов, И. Л. Перфилова,
Л. В. Юмашева, Р. Г. Чувиляев, 2009
© ООО «Проспект», 2009

ВВЕДЕНИЕ

ХИМИЯ. Наука, изучающая вещества, их состав, строение, свойства и превращения, сопровождающиеся изменением внешних электронных оболочек атомов, но не затрагивающие состав и структуру их ядер. Под химическим превращением веществ понимаются процессы их разрушения и образования, происходящие в результате *химических реакций*. Химия изучает также явления, сопровождающие превращения веществ, и законы, управляющие этими превращениями.

Роль и место химии в системе других наук о природе определяется тем, что в области материального производства человеку всегда приходится иметь дело с веществом. Не зная его свойств и строения, химической природы его частиц, механизмов их взаимодействия, возможных путей превращения одного вещества в другое, нельзя понять многие явления и процессы, происходящие в природе и вокруг каждого из нас.

Наиболее важные задачи химии — получение веществ и материалов с определенными заданными свойствами на основе современных малоотходных технологий и использование энергии химических превращений. За время существования человека, особенно за последнее столетие, на Земле появилось много новых веществ, которых не было раньше в природе. Из более 10 миллионов известных к настоящему времени *химических соединений* около 3,5 млн относятся к новым веществам. Ежегодно к ним добавляется еще около тысячи соединений.

Большую роль должна играть химия и в системе *экологического образования*, ибо загрязнения окружающей среды обусловлены в первую очередь попаданием в нее *химических веществ* от различных источников загрязнения (естественных и искусственных). Попадая в окружающую среду, химические вещества вступают (или могут вступить) во взаимодействие как между собой, так и с составными частями атмосферы, гидросферы, почвы, оказывая чаще всего негативное влияние на развитие живых организмов и человека. В настоящее время процесс загрязнения окружающей среды химическими веществами принял глобальный характер. Вопросы, связанные с загрязнениями окружающей среды, необходимо рассматривать на базе химии и химических знаний. Такой подход позволит не только глубоко понять происходящие вокруг нас процессы и их негативные последствия, но и укажет научно обоснованные пути уменьшения или исключения влияния последних. В последние годы указанные вопро-

сы рассматриваются в *химии окружающей среды* и *экологической химии*.

Важнейшие разделы химии: общая, неорганическая, стереохимия, экологическая химия, химия окружающей среды, аналитическая, физическая химия и т. д.

Общая химия. Раздел химии, в котором изучаются основные закономерности строения *атомных* и *молекулярных частиц*, *химической связи* и взаимодействия веществ на основе *Периодического закона* и *Периодической системы Д. И. Менделеева*. Теоретический фундамент всей системы химических знаний, в том числе *неорганической химии*, *аналитической химии*, *физической химии*, *химии окружающей среды*, *экологической химии*, *химии полупроводников* и других дисциплин.

Неорганическая химия. Химия элементов и их соединений за исключением большинства соединений углерода. Теоретической базой неорганической химии является *общая химия*.

Сtereoхимия. Раздел химии, изучающий пространственное расположение атомов в молекуле и его взаимосвязь со свойствами молекулы.

Экологическая химия. Раздел химии и смежных наук, изучающий химический состав и процессы, происходящие в атмосфере, гидросфере и литосфере, и их влияние на среду обитания и биосферу в целом. В экологической химии одним из главных направлений является изучение процессов, определяющих химический состав и свойства объектов окружающей среды, и их влияние на объекты живой природы. Экологическая химия рассматривает также источники и пути попадания загрязняющих химических веществ в окружающую среду, их химический состав, причины его изменения, влияние на биосферу и природные процессы. Фундамент экологической химии составляют: блок химических знаний, химических законов, основы экологии, а также некоторые знания из физики, системного анализа, кибернетики, наук об оболочках планеты и некоторых других. Экологическая химия — составная часть наук об *открытых системах*.

Химия окружающей среды. Раздел химии, изучающий химическую среду *экологической системы*, химический состав и процессы, происходящие в окружающей среде, а также результаты этих процессов.

Химия окружающей среды, как и экологическая химия, является составной частью наук об открытых системах.

Нанохимия — область химии, связанная с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размеры в несколько нанометров, — наночастиц. Наночастицы могут обладать высокой реакционной способностью в широком интервале температур.

«Критическая» химия — раздел химии и смежных знаний, интегрально рассматривающий вопросы получения, надежности, долговечности и экологичности различных материалов и изделий из них, прогнозирования и обоснования сроков их эксплуатации, наиболее вероятного предсказания поведения в нестандартных и нештатных ситуациях на основе системных и фундаментальных химических знаний, законов и представлений.

Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Вещество. Формулы веществ

Химический элемент. Вид атомов, характеризующихся одинаковым *зарядом ядра* (одинаковым числом протонов в ядре). Например, все атомы с зарядом ядра +9 представляют собой атомы одного химического элемента — фтора. 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 (атмосфера, гидросфера, литосфера) (рис. 1).

Встречающиеся в природе химические элементы обычно состоят из смеси изотопов, среди которых различают *стабильные* и *радиоактивные изотопы*.

Химическое соединение. Химически индивидуальное вещество, в котором атомы одного (O_2 , N_2) или различных ($NaCl$, CH_4) элемен-

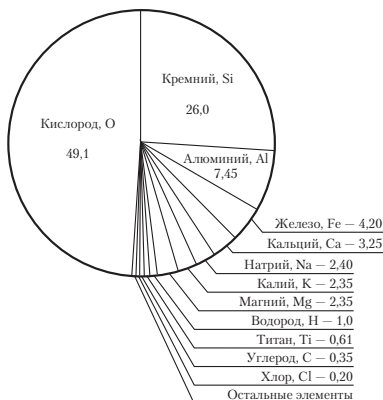


Рис. 1. Распространенность элементов в природе (атмосфера, гидросфера, литосфера, масс. доля, %)

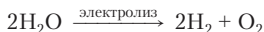
тов соединены между собой тем или иным видом *химической связи*. Различают химические соединения постоянного (дальтониды) и переменного состава (бертоллиды), а также неорганические и органические химические соединения.

Вещество. Устойчивое скопление *дискретных образований* из микрочастиц, обладающих собственной массой или массой покоя. Обычно дискретными образованиями являются *атомные и молекулярные частицы*. Вещества различаются по *агрегатному состоянию*: газообразному (Cl_2 , O_2 , N_2), жидкому (H_2O , H_2SO_4 , Br_2), твердому (NaCl , KOH , SiO_2).

В зависимости от состава и свойств вещества могут быть *простыми и сложными*.

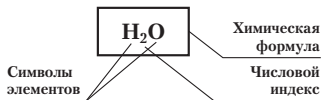
Простое вещество. Вещество, молекула которого состоит из атомов одного элемента. Например: сера (S), селен (Se), кремний (Si), германий (Ge), кислород (O_2), озон (O_3) и т. д.

Сложное вещество. Вещество, молекула которого образована атомами разных элементов. 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:



Химический состав. Элементный состав вещества. Например, вода (H_2O) состоит из водорода (H) и кислорода (O), метан (CH_4) — из углерода (C) и водорода (H).

Формула химического соединения, химическая формула — это изображение состава вещества при помощи химических символов элементов и числовых индексов.



Например, 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 молей атомов водорода и одного моля атомов кислорода.

В основном используют два вида химических формул: а) **эмпирическая** или **суммарная** (брутто) формула (рис. 2а); б) **структурная**



Рис. 2. Химические формулы:
a — эмпирические; *б* — структурные

(структурно-графическая) формула (рис. 2б). Чтение эмпирических химических формул осуществляется по специальным правилам.

Чистые вещества. Вещества, обладающие постоянным составом и физическими свойствами; не разделяющиеся физическими методами на разные вещества. На практике к чистым веществам относят вещества с содержанием более 99% по основному компоненту. Для указания степени чистоты веществ существуют специальные обозначения (квалификации).

Химическая номенклатура неорганических соединений. В настоящее время для составления названий неорганических соединений применяют **тривиальную** и **рациональную** номенклатуры, причем в последней выделяют три разновидности: *русская*, *международная* (полусистематическая) и *систематическая* номенклатуры (рис. 3).

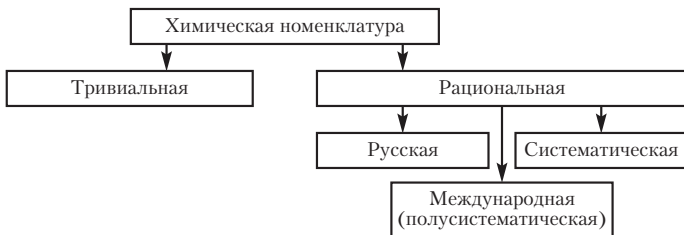


Рис. 3. Химическая номенклатура

Тривиальная номенклатура. Исторически сложившаяся система названий неорганических веществ, специальных, часто технических названий, которые, как правило, не отражают или отражают в незначительной степени состав химических соединений. Тривиальная номенклатура хотя и считается устаревшей, широко применяется во многих областях техники, химического производства, в учебной и научной литературе по химии. Эти названия требуют запоминания. Например: Na_2CO_3 — сода, K_2CO_3 — поташ, HCl — соляная кислота,

КОН — едкое кали, NaCl — поваренная соль, CaO — негашеная известь, NH_4OH — нашатырный спирт и др.

Русская номенклатура. В основу русской номенклатуры положено использование русских названий химических элементов. При этом часто используются корни слов или усеченные корни слов. Например: NaCl — хлористый натрий, NO_2 — двуокись азота, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — азотнокислый кальций. В настоящее время по русской номенклатуре широко используются только названия кислот, номенклатура других соединений считается устаревшей и не рекомендуется к употреблению.

Международная номенклатура (полусистематическая). Система составления названий химических соединений, в основу которой положено использование слов 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 степени окисления* атома химического элемента, если она *переменная*.

Например: NO_2 — оксид азота (IV), N_2O_5 — оксид азота (V), Na_2O — оксид натрия. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — гидроксид меди (II), но КОН — гидроксид калия. NiSO_4 — сульфат никеля (II), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ — нитрат марганца (II), но CaCl_2 — хлорид кальция.

Несмотря на то что Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК в настоящее время рекомендовано предпочтительное использование *систематической номенклатуры*, международная номенклатура широко применяется в учебной, научной и технической литературе.

Ниже представлены названия солей и наиболее употребляемых кислот по международной номенклатуре.

Систематическая номенклатура. Универсальная система правил составления названий неорганических соединений, рекомендованных ИЮПАК для использования в учебной, научной и технической литературе.

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.

Примеры систематических названий.

Оксиды. Систематическое название оксида состоит из названия *элемента* в именительном падеже и слова *оксид*. Число атомов элемента и кислорода указывают числовыми приставками.

NO_2 — азот диоксид, N_2O_4 — диазот тетраоксид, Cr_2O_3 — дихром триоксид.

Анионы. Систематические названия одноатомных анионов состоят из корня *латинского* названия *элемента*, суффикса *-ид* и слова *ион*. Для многоатомных анионов, состоящих из атомов одного элемента, добавляется числовая приставка.

H^+ — гидрид-ион, F^- — фторид-ион, S^{2-} — сульфид-ион, S_2^{2-} — дисульфид-ион.

Названия анионов кислородсодержащих кислот состоят из названия кислорода *-оксо* с указанием числа атомов и *латинского* названия *центрального атома* с суффиксом *-ат*, при этом в скобках римскими цифрами обозначают значение степени окисления.

NO_3^- — триоксонитрат (V)-ион, NO_2^- — диоксонитрат (III)-ион, SO_4^{2-} — тетраоксосульфат (VI)-ион, SO_3^{2-} — триоксосульфат (IV)-ион.

Существует группа анионов, для которых допускается сохранение их специальных названий, имеющих суффикс *-ид*: CN^- — цианид-ион, OH^- — гидроксид-ион.

Кислоты. Систематическое название кислоты состоит из двух частей: слова *водород* и названия *аниона*.

H_2SO_4 — водород тетраоксосульфат (VI), H_2SO_3 — водород триоксосульфат (IV), HNO_3 — водород триоксонитрат (V), HF — водород фторид.

Катионы. Систематические названия одноатомных катионов состоят из названия *элемента* в именительном падеже с указанием численного значения степени окисления римской цифрой в скобках и слова *катион*.

Для многоатомных катионов, состоящих из атомов одного элемента, добавляется числовая приставка, а в скобках указывается общий заряд катиона арабской цифрой со знаком после цифры.

Fe^{2+} — железо (II)-катион, Cu^+ — медь (I)-катион, Hg_2^{2+} — диртуть (2⁺)-катион.

Если атом, образующий катион, имеет постоянную степень окисления, ее можно не указывать: K^+ — калий-катион, Ba^{2+} — барий-катион.

Названия катионов, состоящих из атомов различных элементов, состоят из названия *атомов-лигандов* и *русского* названия *центрального атома* в именительном падеже. Атомы водорода и кислорода на-

зывают соответственно *-гидро-* и *-оксо-*. Количество атомов указывают числовой приставкой. NH_4^+ — тетрагидроазот (III)-катион, Cr_2^{2+} — диоксохром (VI)-катион.

Таблица 1

Название наиболее употребительных кислот и их кислотных остатков

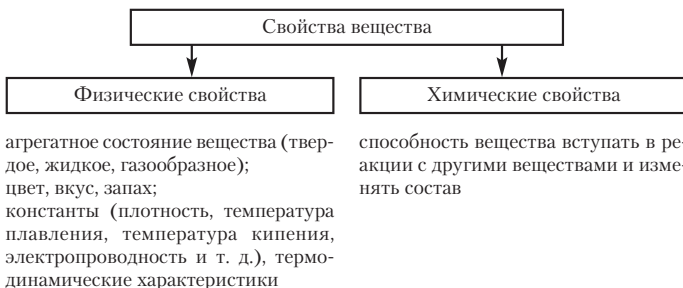
Кислота		Кислотный остаток	
формула	название	формула	название
HF	Фтороводородная (плавиковая)	F^-	Фторид
HCl	Хлороводородная (соляная)	Cl^-	Хлорид
HBr	Бромоводородная	Br^-	Бромид
HI	Йодоводородная	I^-	Йодид
H_2S	Сероводородная	HS^-	Гидросульфид
		S^{2-}	Сульфид
H_2SO_4	Серная	HSO_4^-	Гидросульфат
		SO_4^{2-}	Сульфат
H_2SO_3	Сернистая	HSO_3^-	Гидросульфит
		SO_3^{2-}	Сульфит
HNO_3	Азотная	NO_3^-	Нитрат
HNO_2	Азотистая	NO_2^-	Нитрит
HPO_3	Метафосфорная	PO_3^-	Метафосфат
H_3PO_4	(Орто)фосфорная	H_2PO_4^-	Дигидрофосфат
		HPO_4^{2-}	Гидрофосфат
		PO_4^{3-}	(Орто)фосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Двумфосфорная (пирофосфорная)	$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	Тригидродифосфат
		$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	Дигидродифосфат
		$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	Гидродифосфат
		$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Дифосфат
H_2CO_3	Угльная	HCO_3^-	Гидрокарбонат
		CO_3^{2-}	Карбонат
H_2SiO_3	Кремниевая	HSiO_3^-	Гидросиликат
		SiO_3^{2-}	Силикат
H_2CrO_4	Хромовая	HCrO_4^-	Гидрохромат
		CrO_4^{2-}	Хромат

Окончание табл. 1

Кислота		Кислотный остаток	
формула	название	формула	название
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двуххромовая	HCr_2O_7^-	Гидродихромат
		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Дихромат
HClO_4	Хлорная	ClO_4^-	Перхлорат
HClO_3	Хлорноватая	ClO_3^-	Хлорат
HClO_2	Хлористая	ClO_2^-	Хлорит
HClO	Хлорноватистая	ClO^-	Гипохлорит
HMnO_4	Марганцевая	MnO_4^-	Перманганат
CH_3COOH	Уксусная	CH_3COO^-	Ацетат
H_3BO_3	Борная	H_2BO_3^-	Дигидроборат
		HBO_3^{2-}	Гидроборат
		BO_3^{3-}	Борат
HCN	Циановодородная (синильная)	CN^-	Цианид

1.2. Химический процесс

Физические и химические явления и процессы



С веществами могут происходить разные изменения или процессы.



Физико-химический процесс. Процесс, при котором происходит как *физический*, так и *химический процесс*. Например, процесс растворения.

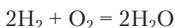
Химические реакции. Процесс превращения одних веществ в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами. Сущность химической реакции состоит в перестройке электронных оболочек атомов, строение ядер атомов при этом не изменяется. При химической реакции происходит перегруппировка атомов, сопровождающаяся 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, может изменяться цвет. Химическую реакцию записывают в виде *уравнения* химической реакции.

Химический процесс, химическое взаимодействие, химическое превращение. То же, что химическая реакция.

Химическая энергия. Энергия, заключенная (аккумулированная) в *химических связях* вещества; энергия превращений *электронных оболочек* атомов. Проявляется при *химических реакциях*.

Уравнение химической реакции. Способ написания химического процесса превращения веществ, отражающий качественные и количественные изменения. Заключается в записи *химической реакции* посредством *химических формул* исходных и полученных веществ и математических знаков (цифр, знака равенства). Процесс составления уравнений химической реакции заключается в нахождении и записи цифровых значений коэффициентов перед формулами веществ, участвующих в реакции, с тем, чтобы в соответствии с *законом сохра-*

нения массы число атомов каждого элемента в левой и правой частях химического уравнения было одинаковым. Например, уравнение химической реакции образования воды имеет вид:



Закон — необходимое, существенное, устойчивое и повторяющееся отношение между явлениями. Различают законы природы, законы науки, законы функционирования (связь в пространстве, структура системы), развития (связь со временем), динамические, статические законы.

Закон сохранения материи (закон сохранения массы и энергии) — основной закон естествознания. Выполняется во всех природных явлениях и процессах, в том числе в химических реакциях. Впервые был сформулирован и экспериментально доказан русским ученым-естествоиспытателем М. В. Ломоносовым (1756—1759).

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

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.

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

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.

Структура системы — инвариантная во времени фиксация связей между элементами системы. Может быть формализована математическим понятием «граф».

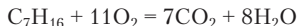
Сложные системы — системы, включающие в себя в качестве хотя бы одной подсистемы решающую систему (поведению которой присущ акт решения).

Физическая система. Совокупность тел, между которыми не происходит химических взаимодействий; система, характеризующаяся отсутствием *химических реакций*.

Химическая система. Совокупность *химических частиц и веществ*, между которыми происходят или могут происходить *химические реакции* с образованием новых веществ — продуктов реакции. Частный случай *термодинамической системы*.

1.3. Стехиометрические законы

Стехиометрия. Раздел химии, включающий законы количественных соотношений между реагирующими веществами, вывод химических формул и составление *уравнений химических реакций*. Стехиометрия изучает массовые и объемные соотношения между *атомными* и *молекулярными частицами*, участвующими в химических реакциях. Например, из реакции

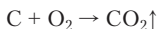


следует, что 11 молекул кислорода, взаимодействуя с одной молекулой гептана, образуют 7 молекул диоксида углерода и 8 молекул воды. Приведенные в реакции коэффициенты (1, 11, 7, 8) являются стехиометрическими, так как показывают соотношение между количеством молекул (молей) компонентов, участвующих в реакции и образовавшихся в результате реакции. Сама химическая реакция в этом случае называется **стехиометрической**.

Стехиометрическая реакция. *Химическая реакция* с определенным соотношением между количествами вступающих в реакцию *исходных веществ* и образующихся продуктов; уравненная химическая реакция.

Стехиометрические законы. Законы, которым подчиняются *химические соединения* постоянного состава. К стехиометрическим законам относятся: *закон кратных отношений, закон постоянства состава, закон эквивалентов*.

Закон постоянства состава. Каждое химически чистое соединение, независимо от способа и условий его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав. Один из основных *стехиометрических законов*. Согласно закону постоянства состава соотношения между массами атомов элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны. Например, диоксид углерода CO_2 состоит из одного атома углерода и двух атомов кислорода независимо от метода получения:



Закон постоянства состава строго выполняется для дальтонидов, имеющих молекулярное строение.

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.

Дальтони́ды. *Химические соединения* постоянного состава. Дальтони́ды подчиняются стехиометрическим законам (кратных отношений, постоянства состава, эквивалентов и др.). К дальтони́дам принадлежат молекулярные соединения: газообразные (O_2 , N_2 , HCl , CO_2 , NH_3); жидкие (азот, спирт, бензол); легкоплавкие (лед, твердый CO_2) и большинство *органических веществ*.

Стехиометрические соединения. То же, что дальтони́ды.

Бертолли́ды. Химические соединения переменного состава, обладающие отличной от компонентов структурой. В бертолли́дах на единицу массы данного элемента может приходиться различная масса другого элемента. При образовании бертолли́дов нарушается *закон постоянства состава*. Имеют немолекулярную структуру; состав бертолли́дов зависит от условий их получения. К бертолли́дам относятся сплавы металлов, некоторые оксиды, карбиды, сульфиды, гидриды. Примеры бертолли́дов: $\text{UO}_{2,5-3,0}$, $\text{TiO}_{0,60-1,32}$.

Нестехиометрические соединения. То же, что бертолли́ды.

Абсолютная атомная масса (m_a). Масса атома, выраженная в единицах массы (г, кг); реальная масса атома. Например, абсолютная атомная масса атома фтора равна $3,15481 \cdot 10^{-26}$ кг, масса атома углерода-12 равна $1,99268 \cdot 10^{-26}$ кг.

Атомная единица массы (а.е.м.). Единица измерения массы атомов и молекул, равная $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C ; *углеродная единица*. Масса 1 а.е.м. = $1,66057 \cdot 10^{-24}$ г.

Относительная атомная масса (A_r). Для нахождения *относительной атомной массы (атомной массы)* химического элемента **абсолютная атомная масса** его атома делится на *атомную единицу массы*. Например, относительная атомная масса фтора $A_r(\text{F})$ равна:

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

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

Атомная масса (A). То же, что **относительная атомная масса**.

Моль. Количество вещества, содержащее 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 $\sim 6,02 \cdot 10^{23}$. Эта величина называется числом Авогадро. Слово «моль» после числа не склоняется. Например, масса моля атомов, но 2 моль атомов.

Молярная масса (M). Отношение массы вещества (m) к его количеству (n):

$$M = m/n \text{ [кг/моль]}.$$

Масса вещества в количестве 1 моль. На практике часто пользуются кратной единицей — г/моль. В этом случае молярная масса численно равна *относительной молекулярной массе* данного вещества (M_r). Например, $M_r(\text{N}_2) = 28$, $M(\text{N}_2) = 28$ г/моль. Значение молярной массы атомов вещества численно равно *относительной атомной массе* A_r . Например, $A_r(\text{N}) = 14$, $M(\text{N}) = 14$ г/моль.

Молярный объем, мольный объем — отношение объема газа (V) к его количеству в этом объеме (n):

$$V_M = V/n \text{ [м}^3\text{/моль]}.$$

На практике часто пользуются единицей л/моль. Молярный объем численно равен объему газа в количестве 1 моль. При *нормальных условиях* (273 К, $1,013 \cdot 10^5$ Па) молярный объем любого газа равен 22,4 л.

$$V_M = 22,4, \text{ л/моль}$$

Закон Авогадро. В равных объемах любых газов или смеси газов при одинаковых внешних условиях (давлении и температуре) содержится одинаковое число *химических частиц*.

Постоянная Авогадро (N_A). Отношение числа частиц вещества (N) к количеству вещества (n):

$$N_A = N/n.$$

Величина, характеризующая число частиц любого вещества в количестве 1 моль:

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

Следствие закона Авогадро. Один моль любого газа или смеси газов при одинаковых условиях (P и 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 закона Авогадро молярная масса 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: $M_1 = 2D$ (2 — молярная масса водорода), $M_1 = 29D$ (29 — молярная масса воздуха).

Уравнение состояния идеального газа (Клапейрона—Менделеева). Математическое выражение зависимости между давлением (P), температурой (T), объемом (V), массой (m) и молярной массой газа (M):

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

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль · К.

Универсальная газовая постоянная (R). Работа, которую совершает 1 моль газа при нагревании его на 1°C :

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$

где $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 273,15 \text{ К}$, $V_0 = 22,4 \text{ л/моль}$, $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Закон простых объемных отношений. При одинаковых давлении (P) и температуре (T) объемы (V) реагирующих газов и газообразных продуктов относятся между собой как целые числа.

Например: 1 объем водорода и 1 объем хлора образуют 2 объема хлористого водорода $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$; 2 объема водорода и 1 объем кислорода — 2 объема водяного пара $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; 3 объема водорода и 1 объем азота — 2 объема аммиака $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$.

Эквивалент $\mathcal{E}(\text{X})$. Количество элемента или вещества, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество водорода в *химических реакциях*. Используется для количественных расчетов. Размерность эквивалента — такая же, как для количества вещества — моль. Например, в реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 1 моль атомов Н эквивалентен $1/2$ моль атомов О, следовательно, $\mathcal{E}(\text{O}) = 1/2$ моль.

Молярная масса эквивалента. Масса моля эквивалента. (Она численно совпадает с употребляемым ранее значением грамм-эквивалента). Например: в реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ молярная масса эквивалента *серной кислоты* равна: $98 : 2 = 49 \text{ г/моль}$.

Эквивалентная масса $M_{\text{экв}}$. Масса вещества в количестве *одного эквивалента*. Размерность эквивалентной массы такая же, как молярной массы: кг/моль или г/моль. Например, $M_{\text{экв}}(\text{H}) = 1$ г/моль; $M_{\text{экв}}(\text{O}) = 8$ г/моль.

Закон эквивалентов. Элементы соединяются между собой в определенных массовых соотношениях, пропорциональных их эквивалентам. Используя эквивалентные массы, можно следующим образом сформулировать закон эквивалентов: **массы веществ, вступающих в реакцию, пропорциональны их эквивалентным массам.**

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

где $m(\text{A})$ и $m(\text{B})$ — массы взаимодействующих веществ А и В, $M_{\text{экв}}(\text{A})$ и $M_{\text{экв}}(\text{B})$ — их эквивалентные массы.

Таблица 2

Величины и единицы, используемые при химических расчетах в системе СИ

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}	моль	моль
Количество вещества эквивалентов	$n_{\text{экв}}$	моль	моль
Молярная масса	M	килограмм на моль (грамм на моль)	кг/моль (г/моль)
Эквивалентная масса	$M_{\text{экв}}$	килограмм на моль (грамм на моль)	кг/моль (г/моль)
Молярный объем	V_M	кубический метр на моль (литр на моль)	м ³ /моль (л/моль)
Относительная плотность газа	D	безразмерная	—

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

2.1. Атом. Строение атома

Атом. Наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его химических свойств и способная к самостоятельному существованию. Представляет собой устойчивую электронейтральную систему, состоящую из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Составная часть *простых и сложных веществ*. Атом характеризуется *атомным номером, атомной массой, массовым числом*. Атомы одного химического элемента имеют одинаковый *заряд ядра*. *Атомные радиусы* в среднем достигают величины $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ нм.

Атомное ядро (ядро). Центральная положительно заряженная составная часть атома, в которой сосредоточена практически вся его масса. Состоит из нуклонов (протонов и нейтронов). Положительный заряд атомного ядра равен числу входящих в него протонов. Величина заряда атомного ядра — основа *Периодического закона*, определяет *атомный* (порядковый) номер элемента в *Периодической системе*. Атомное ядро занимает незначительную часть объема атома, его радиус около $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ нм.

Атомный номер. Порядковый номер элемента ($N_{\text{пор}}$) в Периодической системе. Указывает заряд ядра его атомов (Z), число протонов в ядре $N({}_1^1p)$, число электронов в атоме данного элемента ($N\bar{e}$).

$$N_{\text{пор}} = Z = N({}_1^1p) = (N\bar{e})$$

Электрические заряды. Положительные или отрицательные заряды, которыми обладают частицы вещества (электроны, протоны, ядра атомов). Взаимодействие указанных частиц определяется наличием у них электрических зарядов, лежит в основе стабильности атомов элементов, определяет природу *химической связи*.

Заряд ядра атома (Z). Положительный электрический заряд ядра (центральной части атома), численно равный количеству протонов в атоме и порядковому номеру элемента в Периодической системе.

ме Д. И. Менделеева $Z = N({}_1^1p) = N_{\text{пор}}$. Заряд ядра атома определяет принадлежность атома к определенному элементу.

Элементарные частицы. Групповое название мельчайших объектов материи; составные части атомов вещества. Например, фотон, электрон. Во всех процессах элементарные частицы ведут себя как точечные частицы, размерами которых можно пренебречь. В этом их отличие от *фундаментальных частиц*.

Кварки. Субмельчайшие элементы материи, составные части элементарных частиц.

Электрон. Устойчивая элементарная частица, входящая в состав атома. Характеризуется массой, равной $1/1837$ массы протона, отрицательным зарядом -1 ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), спином $1/2$, магнитным моментом. Различают внешние, внутренние, валентные, спаренные, неспаренные электроны.

Элементарный электрический заряд (е). Наименьший *электрический заряд*, которым обладают электрон (e^-) и протон (e^+); $e = \pm 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Нуклоны. Общее название для протонов и нейтронов, основных частиц, составляющих ядра атомов химических элементов.

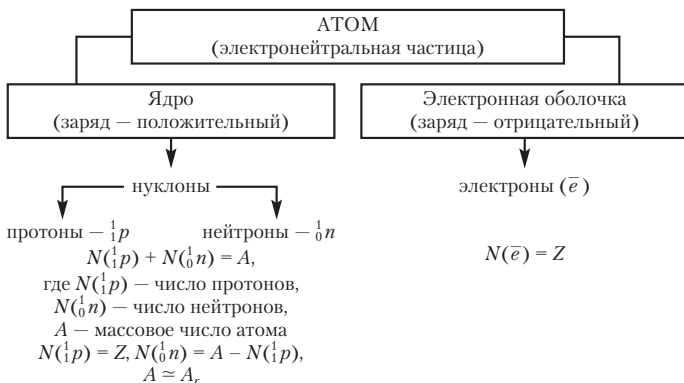
Протон (${}_1^1p$). Стабильная *фундаментальная (элементарная) частица* с единичным положительным электрическим зарядом, массой покоя $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Одна из двух составных частиц ядра атома. (Исключение — ядро изотопа атома водорода (протия), состоящее из одного протона).

Число протонов в ядре атома определяет *заряд ядра* и *атомный* (порядковый) *номер* элемента в Периодической системе. Масса протона примерно в 1837 раз больше массы электрона. Стабильность протона составляет $10^{30} - 10^{32}$ лет.

Нейтрон (${}_0^1n$). *Фундаментальная* электрически нейтральная *частица* со спином $1/2$ и массой покоя $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Часто нейтрон относят к элементарным частицам. Число нейтронов в ядре атома $N({}_0^1n)$ можно найти по разности: $N({}_0^1n) = A - N({}_1^1p) = A - Z$.

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	${}_0^1n$	0	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1
Электрон	\bar{e}	$1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$1/1837$

Массовое число. Сумма числа протонов $N({}_1^1p)$ и нейтронов $N({}_0^1n)$ (нуклонов) в ядре атома конкретного элемента: $A = N({}_1^1p) + N({}_0^1n)$. Обозначается цифрой вверху слева у символа химического элемента. Например, ^{16}O , ^{32}S . Используется для характеристики изотопов и радиоактивных элементов. Имеет целочисленные значения. Практически совпадает с атомной массой ($A \approx A_r$).

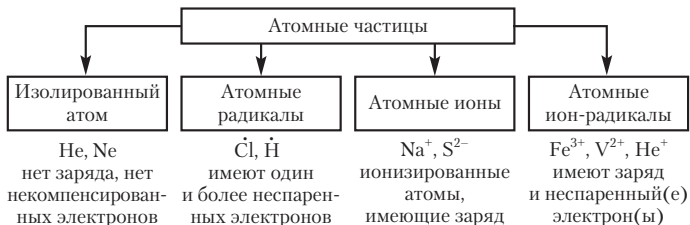


Фундаментальные частицы. Групповое название легких и тяжелых частиц; составные части атомов; объекты материи, преобразующиеся в атомы элементов в процессе взаимодействия друг с другом, например протон, нейтрон, мезон. В отличие от элементарных частиц фундаментальные частицы имеют конечные размеры ($\sim 10^{-6}$ нм), что указывает на целесообразность их выделения в отдельную группу частиц, размерами которых при различного рода взаимодействиях нельзя пренебречь. В учебной литературе часто фундаментальные частицы включают в элементарные частицы.

Химические частицы (частицы). Суммарное название атомов, молекул, ионов, радикалов, ион-радикалов. Химические частицы могут иметь заряд, неспаренный электрон (электроны), либо то и другое одновременно. Различают *атомные* и *молекулярные* химические частицы.

Атомные химические частицы (атомные частицы). Частицы, состоящие из одного атома. 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.



Молекулярные химические частицы (молекулярные частицы).

Частицы, состоящие из двух и более атомов. Каждая молекулярная химическая частица представляет собой наименьшую совокупность химически связанных атомных частиц, способную к самостоятельному существованию и обладающую устойчивой структурой. Среди молекулярных химических частиц различают: *молекулы, молекулярные ионы, молекулярные радикалы, молекулярные ион-радикалы.*

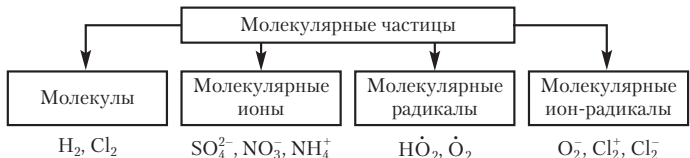


Рис. 4. Стадии организации вещества

Изотопы. Разновидность атомов одного *химического элемента* с одинаковым зарядом ядра, но разными *массовыми числами*. 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 сверху 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. В природе встречаются стабильные и нестабильные изотопы. Они также могут быть получены искусственным путем с помощью ядерных реакций.

Стабильные изотопы. 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.

Нестабильные изотопы, радиоактивные изотопы. Самопроизвольно распадающиеся со временем изотопы. Например, периоды полураспада (τ) изотопов: $\tau(^3\text{H}) = 12,26$ года; $\tau(^{14}\text{C}) = 5680$ лет.

Изобары. Атомы разных химических элементов, имеющие суммарно одинаковое количество нейтронов и протонов, но различный заряд ядра и различные химические свойства. Например, ^{40}Ar , ^{40}K , ^{40}Ca .

Планетарная модель строения атома Резерфорда. Теория, согласно которой атом состоит из тяжелого положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него электронов. Электрон удерживается на орбите за счет равенства электростатических и центробежных сил. Из рис. 5 видно, что стационарное состояние достигается при равенстве центробежной силы $F_{\text{ц}} \left(\frac{mv^2}{r} \right)$ и силы электростатического

притяжения $F_{\text{э}} \left(\frac{Ze^2}{r^2} \right)$:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2},$$

где Z — заряд ядра; m — масса электрона; e — заряд электрона; v — скорость электрона; r — радиус орбиты.

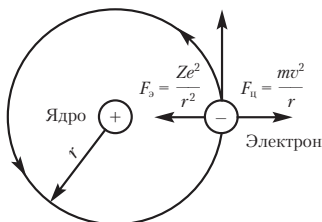


Рис. 5. Модель строения атома (по Резерфорду)

Модель строения атома по Бору. Модель, предложенная датским физиком Н. Бором, основана на двух постулатах.

Первый постулат утверждает, что электрон вращается вокруг ядра только *по определенным стационарным орбитам*. Когда электрон находится на стационарной орбите, атом пребывает в устойчивом состоянии — не поглощает и не излучает энергию.

Согласно второму постулату атом излучает или поглощает энергию только при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

2.2. Квантовое состояние электрона в атоме

Квантовая механика. Это раздел физики, который изучает состояние и движение объектов микромира (например, электрона), к которым нельзя применить классическую механику Ньютона.

Квантово-механическая теория содержит два основных положения.

1. Электрон имеет двойственную природу. Он обладает свойствами и частицы, и волны одновременно. Как частица электрон имеет массу и заряд, но движение электронов — это волновой процесс. Электронам свойственно явление дифракции (поток электронов огибает препятствие).

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

Электронное облако. Моментальные положения электрона в любой части пространства вокруг ядра атома; облако вероятности нахождения электрона. Максимальная плотность электронного облака соответствует наибольшей вероятности нахождения электрона в данной области пространства вокруг ядра. Например, для атома водорода

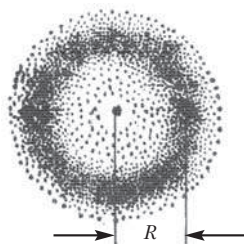


Рис. 6. Электронное облако атома водорода

да нахождение электрона наиболее вероятно на расстоянии 0,053 нм от ядра. Это расстояние определяет радиус атома водорода (R) и его орбиталь (рис. 6).

Электронная плотность. Плотность *электронного облака*, определяемая вероятностью нахождения электрона. На различных расстояниях от ядра электронная плотность различная.

Плотность вероятности. Одно из важнейших понятий теории вероятности. В квантовой химии — квадрат амплитуды волновой функции $|\Psi|^2$ или произведение функции Ψ на ее комплексно-сопряженную Ψ^* , определяет вероятность нахождения электрона в данной точке пространства. Величина $\Psi\Psi^*dxdydz$ равна вероятности нахождения электрона в объеме с ребрами $dxdydz$. Значение $\int \Psi\Psi^*dxdydz = 1$ указывает, что вероятность нахождения электрона во всем пространстве вокруг атомного ядра равна единице.

Орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, молекуле, химическом соединении, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел: главного, орбитального, магнитного.

Атомная орбиталь. Часть объема атома вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона наибольшая (превышает 90%). Вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства определяется плотностью вероятности. Атомная орбиталь характеризуется энергией, формой, размером, ориентацией в пространстве, симметрией. Эти характеристики определяют наборы квантовых чисел.

Соотношение де Бройля. Частице массой m , движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ :

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

где h — постоянная Планка.

Постоянная Планка h . Универсальная постоянная.

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Принцип неопределенности. Невозможно одновременно определить и скорость (или импульс $p = mv$), и положение микрочастицы (ее координаты). Математическое выражение принципа неопределенности имеет вид: $\Delta q \Delta v \geq h/m$, где произведение неопределенностей положения (Δq) и скорости (Δv) никогда не может быть меньше h/m .

Из принципа неопределенности следует, что чем точнее определены координаты частицы (чем меньше Δq), тем менее определенной становится величина ее скорости (больше Δv) и наоборот.

Для тяжелых частиц (макрочастиц) величина h/m очень мала, поэтому для них справедливы законы классической механики, согласно которым скорость и положение частицы могут быть точно определены одновременно.

Волновая функция Ψ . Квантово-механический метод описания движения электрона в атоме. Волновая функция Ψ в разных точках атомного пространства принимает разные значения:

$\Psi = \Psi(x, y, z)$, где x, y, z — координаты точки;

Ψ^2 — квадрат волновой функции — вероятность нахождения электрона в данной точке атомного пространства.

Вероятность нахождения электрона в элементе объема (dV) определяется величиной $\Psi^2 dV$.

Орбиталь — пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона. Строго говоря, орбиталь — понятие математическое, его смысл вытекает из волнового уравнения.

Волновое уравнение Шредингера. Уравнение Шредингера связывает волновую функцию Ψ с потенциальной энергией электрона ($E_{\text{п}}$) и его полной энергией E :

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

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.

Решения уравнения Шредингера возможны 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. Волновая функция Ψ , которая является решением уравнения Шредингера, называется орбиталью.

Уравнение Шредингера для атома водорода. Точное решение уравнения Шредингера (из-за математических трудностей) возможно только для самого простого атома водорода. Волновое уравнение для атома водорода можно записать в виде:

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

где e — заряд электрона; r — расстояние электрона от ядра.

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

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

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

3. Функция Ψ должна быть нормированной. Это условие математически выражается уравнением

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

и требует, чтобы вероятность нахождения электрона где-либо в пространстве была равна единице.

Эти три условия, налагаемые на функцию Ψ , эквивалентны постулатам Бора.

Решение уравнения Шредингера в сферической системе координат. В сферической системе координат решение волнового уравнения упрощается и позволяет рассматривать значения Ψ поверхности сферы с радиусом r . Ψ является функцией трех координат — r , θ и γ :

$$\Psi = \Psi(r, \theta, \gamma),$$

где r — радиус-вектор (расстояние электрона от ядра — начала координат); θ — угол между вектором OA и осью x ; γ — угол между проекцией вектора на плоскость xy и осью x .

Функцию $\Psi(r, \theta, \gamma)$ можно представить как произведение трех функций: $R(r)$, $\Theta(\theta)$ и $\phi(\gamma)$:

$$\Psi(r, \theta, \gamma) = R(r)\Theta(\theta)\varphi(\gamma).$$

Каждая из этих функций может быть решена независимо.

Функция $R(r)$ — радиальная часть волновой функции (зависит только от r).

Произведение $\Theta(\theta)\varphi(\gamma)$ — угловая часть волновой функции (зависит только от углов θ и γ).

$\Psi^2 = R^2\Theta^2\varphi^2$ — вероятность нахождения движущегося электрона в точке пространства с координатами r, θ, γ .

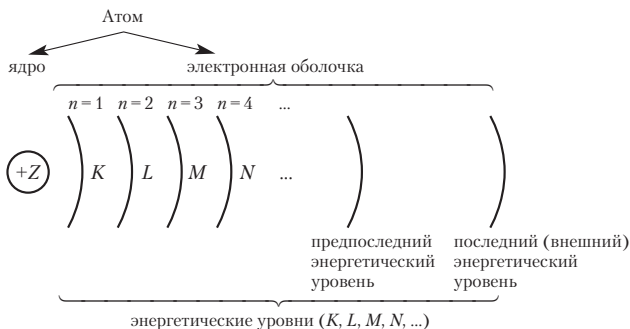
Налагаемые на Ψ условия приводят к тому, что решение дифференциальных уравнений для радиальной и угловой функций содержат определенные целочисленные параметры n, l и m_l , которые называются квантовыми числами.

$$R(r) = f_1(n, l); \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \varphi(\gamma) = f_3(m_l).$$

Решение этих уравнений позволяет найти функции $R(r)$, $\Theta(\theta)$, $\varphi(\gamma)$ и тем самым вид функции Ψ .

Квантовые числа. Целые или полуцелые ($\pm 1/2$) числа, описывающие разрешенные дискретные состояния атомов и молекул (атомные и молекулярные орбитали). Квантовые числа характеризуют энергетическое состояние каждого электрона в атоме или в молекуле. Квантовая механика вводит для энергетической характеристики электронов набор четырех квантовых чисел: главное квантовое число (n), орбитальное квантовое число (l), магнитное квантовое число (m_l), спиновое квантовое число (m_s).

Главное квантовое число (n) характеризует энергетический уровень и определяет *размер электронного облака*, т. е. среднее расстояние электрона от ядра; принимает целочисленные значения 1, 2, 3, ..., 7, ..., ∞ , которые соответствуют номеру энергетического уровня:



Наименьшую энергию имеют электроны первого уровня ($n = 1$); чем больше n , тем большую энергию имеют электроны.

Орбитальное квантовое число, побочное квантовое число (l) характеризует энергию энергетического подуровня и определяет форму электронного облака атомных орбиталей; принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$.

Число энергетических подуровней на каждом уровне равно номеру энергетического уровня.

Например, $n = 1, l = 0$;

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

Подуровни, имеющие определенные численные значения l , обозначают буквами:

$l = 0$ (s -подуровень), $l = 1$ (p -подуровень), $l = 2$ (d -подуровень).

Магнитное квантовое число (m_l). Квантовое число, характеризующее энергию электрона в атоме (энергию атомных орбиталей) и определяющее ориентацию электронного облака в пространстве относительно внешней силы. Связано с орбитальным моментом количества движения электрона, являющимся векторной величиной. При наложении на систему внешнего магнитного поля этот вектор может совпадать с направлением поля, иметь противоположное направление, а также занимать промежуточное положение по отношению внешнего поля. Количество проекций вектора орбитального момента количества движения на направление внешнего магнитного поля характеризует значения магнитного квантового числа. В зависимости от орбитального квантового числа магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения 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 орбиталей одинаковой формы на подуровне, при $l = 1$ $m_l = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, при $l = 2$ $m_l = 2 \cdot 2 + 1 = 5$.

Графическое изображение орбиталей в подуровнях s, p, d, f в виде квантовых ячеек:



Орбитали с одинаковой энергией называются *вырожденными*.

Спиновое квантовое число (m_s). Квантовое число, характеризующее собственный момент количества движения электрона в атоме, молекуле, кристалле. Проекция спина на выбранную (магнитную)

ось H дает два значения $+\frac{1}{2}\hbar$ и $-\frac{1}{2}\hbar$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка. Обычно значения спинового квантового числа записывают $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, а на графических схемах электроны с разными значениями m_s обозначают стрелками: \uparrow либо \downarrow . Электроны одной атомной или молекулярной орбитали имеют противоположно направленные спины $\boxed{\uparrow\downarrow}$. Одинаковые значения спинового квантового числа электроны могут иметь лишь находясь на разных орбиталях: $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ или $\boxed{\downarrow}\boxed{\downarrow}\boxed{\downarrow}$. Разность между двумя значениями спинового квантового числа, как и разность между двумя значениями других квантовых чисел, целочисленна:

$$+\frac{1}{2} - (-\frac{1}{2}) = 1.$$

Спин (s). Собственный момент количества движения элементарной частицы, имеющей квантовую природу, и не связанный с перемещением частицы как целого. Измеряется в единицах постоянной Планка.

s -орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризующееся набором значений главного (n), орбитального (l) и магнитного (m_l) квантовых чисел: $n \geq 1$, $l = 0$, $m_l = 0$.

p -орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризующееся набором значений главного (n), орбитального (l) и магнитного (m_l) квантовых чисел: $n \geq 2$, $l = 1$, $m_l = 1, 0, -1$. В изолированном атоме p -орбитали трехкратно вырождены.

d -орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризующееся набором значений главного (n), орбитального (l) и магнитного (m_l) квантовых чисел: $n \geq 3$, $l = 2$, $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$. В изолированном атоме d -орбиталь пятикратно вырождена. Пространственные формы ориентации электронных облаков s -, p - и d -орбиталей представлены на рис. 7.

f -орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризующееся набором значений главного (n), орбитального (l) и магнитного (m_l) квантовых чисел: $n \geq 4$, $l = 3$, $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$. Пространственные формы электронных облаков, соответствующих f -орбиталям, изображаются в виде сложных восьмилепестковых фигур.

Принцип наименьшей энергии (минимума энергии). В устойчивом состоянии электроны находятся на наиболее низких энергетических уровнях и подуровнях.

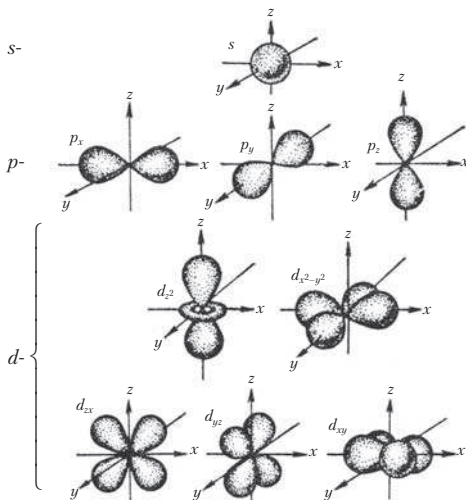


Рис. 7. Пространственные формы и ориентации электронных облаков s -, p - и d -орбиталей

Это означает, что каждый новый электрон попадает в атоме на самый низкий (по энергии) свободный подуровень.

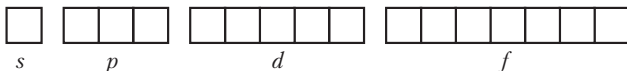
Для многоэлектронного атома энергия орбиталей на уровнях и подуровнях изменяется следующим образом: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s...$

Принцип наименьшей энергии — главнейший принцип, характеризующий энергетику электронов в атоме и атома в целом, этот принцип справедлив и для молекул.

Принцип. Основное исходное положение какой-либо теории («главный» закон).

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел, т.е. каждый электрон в атоме имеет свой набор квантовых чисел, который полностью определяет энергетическое состояние электрона. В соответствии с принципом Паули на одной атомной орбитали могут находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Следовательно, для атомной s -орбитали максимальное число заполняю-

щих ее электронов равно двум, для p -орбиталей — шести, для d -орбиталей — десяти, для f -орбиталей — четырнадцати:



Принцип Паули выполняется и для молекул.

Правило. Положение, в котором отображена какая-либо закономерность, постоянное соотношение или последовательность каких-нибудь разрешающих (или запрещающих) действий.

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

Например, для атома азота на $2p$ -подуровне, согласно правилу Хунда, три электрона разместятся 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*.

Правила Клечковского.

1. Последовательное заполнение атомных орбиталей при увеличении заряда ядра происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы. Например, для $3d$ -орбиталей ($n = 3, l = 2$) сумма ($n + l$) = 5, а для $4s$ -орбиталей ($n = 4, l = 0$) сумма ($n + l$) = 4. Значит, $4s$ -подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень $3d$.

2. При одинаковых значениях ($n + l$) вначале происходит заполнение орбитали с наименьшим значением главного квантового числа. Например, для скандия Sc $3d$ - и $4p$ -орбитали имеют одинаковое значение ($n + l$): $3 + 2$ (d) и $4 + 1$ (p). Следовательно, вначале будет заполняться $3d$ -орбиталь, затем — $4p$ -орбиталь.

Внешние электроны. Электроны, находящиеся на внешнем (последнем) энергетическом уровне атома (молекулы). Способны участвовать в образовании химической связи.

Внутренние электроны. Электроны, находящиеся на внутренних уровнях атома (молекулы). Как правило, не принимают участия в образовании химической связи.

Валентные электроны. Электроны последних энергетических уровней. Валентные электроны имеют максимальную энергию и уча-

ствуют в образовании химической связи между атомами в молекулах.

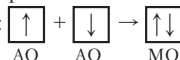
В атомах элементов главных подгрупп (А) все валентные электроны находятся на *последнем* энергетическом уровне, и их число равно номеру группы.

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 — $3d^5 4s^2$.

Неспаренные электроны. Электроны, находящиеся на разных атомных (молекулярных) орбиталях. По отдельности могут иметь как параллельное, так и антипараллельное расположение спинов:



При взаимодействии двух электронов, принадлежащих разным атомам и имеющих противоположное направление спинов, образуется химическая связь:



(АО — атомная орбиталь, МО — молекулярная орбиталь).

Спаренные электроны. Два электрона с противоположным направлением спина, находящиеся на одной атомной (молекулярной) орбитали или образующие химическую связь за счет создания общей электронной пары. Например, у атома кислорода на внешнем энергетическом уровне имеются два спаренных и два неспаренных р-электрона.

2.3. Энергетическое состояние электрона в атоме

Энергетическое состояние. Состояние, характеризующее энергию электрона, атома, молекулы, начального или конечного состояния химической системы.

Энергетическое состояние электрона в атоме. Состояние электрона в атоме, характеризующееся набором квантовых чисел, в основном главного и орбитального.

Энергетическая диаграмма атома. Схема последовательного расположения уровней энергии (атомных орбиталей) в атоме. На рис. 8 дана расчетная схема относительного расположения орбиталей для атома водорода (а) и многоэлектронных атомов (б).

Основное и возбужденное состояние. Низшее и более высокое энергетические состояния электронов в атоме или молекуле. В пер-

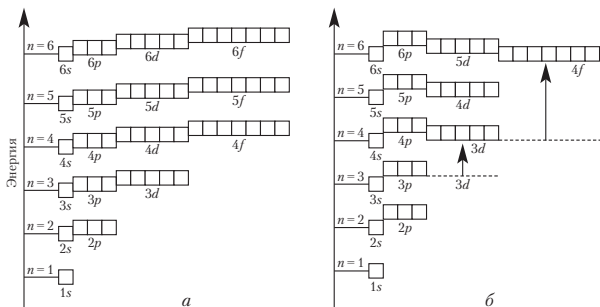


Рис. 8. Схема относительного расположения орбиталей для атома водорода (а) и многоэлектронных атомов (б)

вом случае говорят об основном (невозбужденном) состоянии атома или молекулы, во втором — о возбужденном. Пример перехода молекулы водорода из основного (невозбужденного) состояния (а) в возбужденное (б) под действием света показан на рис. 9.

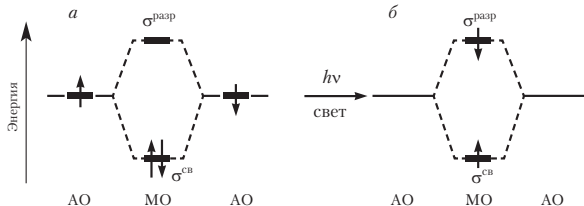


Рис. 9. Переход молекулы водорода из основного состояния (а) в возбужденное (б) под действием света

Электронная оболочка. Совокупность электронов атома с одинаковым значением главного и одинаковым значением орбитального квантовых чисел. Определяется энергетическим подуровнем. Часто термин «электронная оболочка» используют для определения совокупности электронов атома с одинаковым значением только главного квантового числа.

Энергетический уровень. Уровень, занимаемый электроном в атоме в зависимости от энергии электрона. *Энергетическое состояние электрона* в атоме характеризуется значением главного квантово-

го числа. Записывается 1, 2, 3 и т. д. Электроны одного энергетического уровня образуют электронный слой.

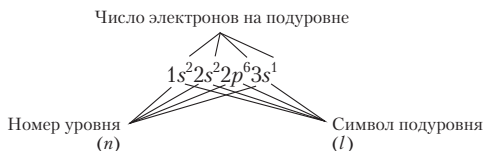
Электронный слой. Совокупность электронов атома с одинаковым значением главного квантового числа. Определяется энергетическим уровнем.

Энергетический подуровень. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризуемое значениями главного и орбитального квантовых чисел. Записывается $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, $3p$ -, $3d$ - и т. д. Электрон, находящийся на s -подуровне, называется s -электроном, на p -подуровне — p -электроном, на d -подуровне — d -электроном, на f -подуровне — f -электроном.







Застройка электронных оболочек атомов. Последовательность заполнения атомных орбиталей, учитывающая число электронов на них и значение спина. **Застройка электронных оболочек атомов** основана на: *принципе наименьшей энергии, принципе Паули, правиле Хунда*. При заполнении атомных орбиталей многоэлектронных атомов удобно также пользоваться *правилом Клечковского*.

Электронная конфигурация. Распределение электронов в электронном слое (оболочке) атома по энергетическим уровням и подуровням (орбиталям). Обычно записывается для атомов элементов в основном (невозбужденном) состоянии.

Электронная формула (ЭФ). Форма записи распределения электронов в атомах элементов по энергетическим уровням и подуровням (запись электронной конфигурации). Число электронов на подуровне указывается цифрой сверху справа у буквенного обозначения подуровня. Запись **электронной формулы** начинается с низшего (первого) энергетического уровня. Например, для атома водорода электронная формула запишется $1s^1$. Это значит, что у атома водорода имеется один s -электрон, находящийся на первом уровне. Для атома натрия **электронная формула** запишется $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.



Из этой записи следует, что у атома натрия на первом энергетическом уровне находятся два s -электрона, на второе — восемь электронов, из них два электрона на s -подуровне и шесть на p -подуровне и один электрон на третьем энергетическом уровне на s -подуровне.

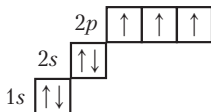
Графическая электронная формула (ГЭФ). Форма представления (записи) распределения электронов в атоме с помощью графического изображения *атомных орбиталей*. Например, для атома водорода ГЭФ:  , для атома азота:      или

1s

1s

2s

2p



2.4. Периодический закон.

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Периодический закон Д. И. Менделеева. Фундаментальный закон естествознания, основной закон химии. Открыт 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». Современная формулировка: «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.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Система классификации химических элементов, созданная Д. И. Менделеевым на основе открытого им периодического закона. Позволяет выявлять связи между химическими элементами, отражающие их сходство и различие. Основана на периодической зависимости физических и химических свойств элементов от заряда ядра их атома.

Периодическая таблица. Графическое представление периодической системы элементов (периодического закона). Состоит из периодов и групп (см. приложение 1).

Форма периодической системы элементов, форма периодической таблицы. Форма, определяемая записью элементов периода. Различают короткую и длинную форму периодической таблицы.

Короткая форма периодической таблицы. Форма периодической таблицы, при которой большие периоды записываются в две

строки. При записи периодов в короткой форме образуются главные и побочные подгруппы.

Длинная форма периодической таблицы. Форма периодической таблицы, при которой *каждый период* записан в *одну строку*.

Внутренняя горизонтальная периодичность элементов. *Дополнительная периодичность в горизонтальном ряду Периодической системы* элементов Д. И. Менделеева. Наблюдается для *p*-, *d*- и *f*-элементов.

Внутренняя горизонтальная периодичность элементов обусловлена двухэтапным заполнением электронами *p*-, *d*- и *f*-орбиталей. Первый этап заключается заполнением орбиталей электронами с одинаковым спином, второй — с противоположным значением спина.

Вторичная периодичность элементов. *Немонотонное изменение свойств элементов и их соединений сверху вниз в одной группе* периодической системы элементов. Вторичная периодичность элементов объясняется сжатием радиусов атома вследствие заполнения электронами глубинных *d*- и *f*-подуровней и экранирования ими ядра атома. Вторичная периодичность элементов проявляется, например, при рассмотрении зависимости суммы четырех потенциалов ионизации элементов IV группы от их порядкового номера (рис. 10). Вторичная периодичность элементов наблюдается также и для соединений одного элемента.

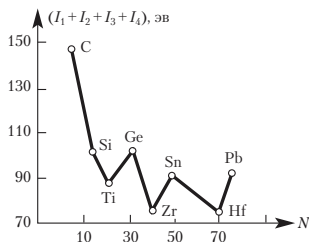


Рис. 10. Зависимость суммы четырех потенциалов ионизации элементов IV группы от порядкового номера

Период в периодической системе, период. *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. Периодическая

таблица содержит 7 периодов: из них **1, 2, 3** называются **малыми (короткими)**, а **4, 5, 6, 7** — **большими (длинными)**. Последние периоды делятся на ряды при изображении таблицы в короткой форме. Началу периода соответствует начало заполнения элементами нового энергетического уровня в атомах.

Номер периода — порядковый номер периодов в периодической системе (периодической таблице). Номер периода соответствует **числу энергетических уровней в электронной оболочке атомов всех элементов данного периода**. Численно равен значению **главного квантового числа внешних электронов атомов элементов рассматриваемого периода**.

Малые периоды, короткие периоды. Общее название *первого, второго и третьего периодов* периодической системы элементов.

Большие периоды, длинные периоды. Общее название *четвертого, пятого, шестого и седьмого периодов* периодической системы элементов.

Вставная декада, декада. *Совокупность десяти химических элементов одного периода, характеризующихся последовательным заполнением в их атомах одного d -подуровня; d -элементы одного периода.* 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.

Группа в периодической системе элементов. Совокупность химических элементов, расположенных в таблице Д. И. Менделеева вертикально и обладающих близкими свойствами. Группы обозначаются римскими цифрами I—VIII.

Подгруппа. Каждая группа подразделяется на **главную (А)** и **побочную (В) 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) — три триады: триада железа Fe, Co, Ni и их аналоги. Таким образом, в таблице общее число главных подгрупп — 8, побочных — 10. Часто подгруппу называют общим названием элементов или по первому составляющему ее элементу. Например, подгруппа галогенов, подгруппа ще-

лочных металлов, подгруппа азота (азот, фосфор, мышьяк, сурьма), подгруппа кислорода (кислород, сера, селен, теллур, полоний), подгруппа хрома (хром, молибден, вольфрам). Иногда термин «подгруппа» используется не в строгом смысле. Например, подгруппа алюминия, в которую не входит бор, подгруппа олова, которую составляют олово и свинец.

Выделяют два дополнительных семейства: лантаноиды и актиноиды. Каждое из этих семейств содержит по 14 элементов. Они помещаются двумя горизонтальными рядами под основной таблицей.

Непереходные элементы, *s*-, *p*-элементы. Элементы, в атомах которых происходит заполнение *s*- или *p*-подуровня. Располагаются в главных подгруппах периодической таблицы.

***s*-элементы.** Элементы I и II групп главных подгрупп (IA, IIA) периодической системы элементов. Атомы этих элементов 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. Элементы IIA подгруппы называются щелочноземельными металлами. К ним относятся: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. Отсюда *s*-элементы иногда называют *s*-металлами. Сильные восстановители, проявляют степени окисления +1 (IA элементы) или +2 (IIA элементы). Обладают повышенной химической активностью, некоторые самовоспламеняются на воздухе. Взрыво- и пожароопасны. Ряд *s*-элементов и их соединений токсичны.

***p*-элементы.** Элементы с III по VIII группу главных подгрупп (IIIA—VIIIA) периодической системы элементов. Атомы этих элементов на внешней электронной оболочке имеют от трех (подгруппа IIIA) — ns^2np^1 до восьми электронов (подгруппа VIIIA) — ns^2np^6 . Таким образом, общая электронная формула валентных электронов *p*-элементов ns^2np^{1-6} , где *n* — номер периода (главное квантовое число).

Переходные элементы, *d*-, *f*-элементы. Элементы, в атомах которых происходит заполнение *d*- или *f*-подуровня. К переходным элементам относятся *d*-элементы четвертого, пятого и шестого периодов, лантаноиды и актиноиды, всего 58 элементов. Проявляют металлические свойства. Расположены в *побочных подгруппах периодической таблицы*. Например: скандий, цинк, медь, золото и другие.

Непереходные металлы. Общее название некоторых металлов главных подгрупп периодической системы элементов, имеющих близкие химические свойства. К непереходным металлам относятся: алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, сурьма, висмут, по-

лоний. Все *непереходные металлы* относятся к ***p*-элементам**, имеют переменную степень окисления (исключение Al, Ga, In), их оксиды являются амфотерными (исключение оксиды Tl, In). Гидриды непереходных металлов газообразны и склонны к полимеризации.

Щелочные металлы. Общее название химических элементов, составляющих **главную подгруппу первой группы** периодической системы элементов: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций. Являются наиболее активными металлами. **Гидроксиды** щелочных металлов называются **щелочами**, относятся к сильным основаниям и электролитам. Отличаются высокой химической активностью, возрастающей с увеличением порядкового номера. Сильные восстановители, в соединениях проявляют степень окисления +1.

Щелочноземельные металлы. Общее название химических элементов, составляющих **главную подгруппу второй группы** периодической системы элементов: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. Обладают близкими физическими и химическими свойствами, особенно Ca, Sr и Ba. Свойства бериллия и магния несколько отличаются от свойств щелочноземельных металлов: бериллий по свойствам похож на алюминий, магний — на цинк. Химическая активность щелочноземельных металлов меньше, чем у щелочных металлов, возрастает от кальция к радю. Сильные восстановители, в соединениях проявляют степень окисления +2. **Гидроксиды** некоторых щелочноземельных металлов относятся к **щелочам**.

Благородные газы (инертные газы). Элементы **главной подгруппы VIII группы** Периодической системы Д. И. Менделеева: гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), радон (Rn). Кроме гелия, на внешней оболочке атомы имеют восемь электронов — ns^2np^6 . Благодаря заполненной внешней оболочке моноатомны и химически инертны. Известны заряженные молекулярные частицы He_2^+ , Ne_2^+ и др. В последнее время открыты соединения инертных газов с фтором и кислородом, например XeO_3 . Из инертных газов высокой радиоактивностью обладает радон. Во Вселенной наиболее распространен гелий, в атмосфере Земли — аргон (0,934% по объему).

Лантаноиды. Семейство из **14 *f*-элементов шестого периода** периодической системы элементов Д. И. Менделеева, следующих за лантаном с **атомными номерами 58—71**, близких по электронному строению атомов и химическим свойствам. Лантаноиды расположены внизу периодической таблицы отдельной строкой.

Актиноиды. Семейство из **14 *f*-элементов седьмого периода** периодической системы элементов Д. И. Менделеева, следующих за актинием с **порядковыми номерами от 90 до 103** и расположенных вни-

зу периодической таблицы отдельной строкой. Все актиноиды близки по физическим и химическим свойствам, обладают радиоактивностью. В природе некоторые актиноиды встречаются преимущественно в рассеянном виде.

Аналоги. Химические элементы, близкие по своим свойствам. Как правило, аналоги входят в состав одной подгруппы (группы) периодической системы элементов.

Потенциал ионизации (I), ионизационный потенциал, энергия ионизации. Энергия, необходимая для удаления электрона из атома на бесконечно большое расстояние. Выражается в электрон-вольтах (эв) или в кДж/моль. Например, потенциал ионизации атома лития равен 5,39 эв, кальция — 6,11 эв, свинца — 7,42 эв.

Сродство к электрону (E). Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому. Например, сродство к электрону атома водорода равно 0,75 эв, кислорода — 1,47 эв, фтора — 4,52 эв.

Абсолютная электроотрицательность (ЭО). *Свойство атомов данного элемента удерживать электроны;* условная величина, характеризующая способность связанного атома притягивать электроны, осуществляющие химическую связь. Количественно характеризуется потенциалом ионизации атома и его сродством к электрону.

Электроотрицательность определяют как полусумму энергий ионизации и сродства к электрону: $\text{ЭО} = \frac{I + E}{2}$.

Относительная электроотрицательность (ОЭО). *Величина, характеризующая способность атома притягивать электроны, осуществляющие химическую связь.* Определяется относительно электроотрицательности атома лития. ОЭО атома любого элемента X можно рассчитать по формуле: $\text{ОЭО}(X) = \frac{\text{ЭО}(X)}{\text{ЭО}(\text{Li})}$. ОЭО — важная харак-

теристика элемента. Чем меньше значение ОЭО элемента, тем сильнее выражены его металлические свойства, чем больше — неметаллические свойства. Разность значений ОЭО взаимодействующих атомов характеризует степень ионности образованной ими химической связи: с увеличением разности ($\Delta_{\text{ОЭО}}$) степень ионности связи возрастает. Максимальное значение ОЭО 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 эле-

ментов в периодах и группах. Значения ОЭО для некоторых элементов главных подгрупп (кроме инертных газов) приведены в приложении 2.

Атомный радиус. Расстояние от центра атома до главного максимума плотности внешнего электронного слоя. Такой атомный радиус называется орбитальным. Он характеризует атом в основном (невозбужденном) состоянии. В реальных молекулах простых веществ за атомный радиус можно считать половину межъядерного расстояния между двумя взаимодействующими атомами. Такие атомные радиусы называют **эффективными**.

Периодичность атомных радиусов. Значения атомных радиусов элементов находятся в периодической зависимости от атомного номера элемента. Наиболее значительно атомные радиусы (R) изменяются при появлении электрона на внешнем уровне атомов (переход к новому периоду) (рис. 11).

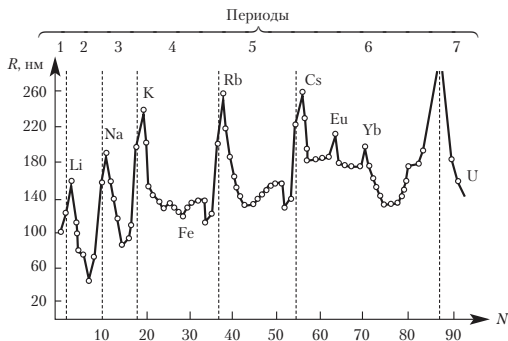


Рис. 11. Зависимость значений атомных радиусов атомов от атомного номера элемента

Периодичность плотности простых веществ. Плотность простых веществ находится в периодической зависимости от атомного номера (N) элементов. Щелочные металлы имеют минимальные значения плотности, самым тяжелым элементом является осмий (рис. 12).

Периодичность потенциалов ионизации. Значения потенциалов (I) находятся в периодической зависимости от атомного номера элемента (N). Из рис. 13 видно, что инертные газы имеют максимальное значение I , а щелочные металлы — минимальное. Это объясняется

различием атомных радиусов, а также завершенностью внешней электронной оболочки у атомов инертных газов и минимальным количеством валентных электронов у атомов щелочных металлов.

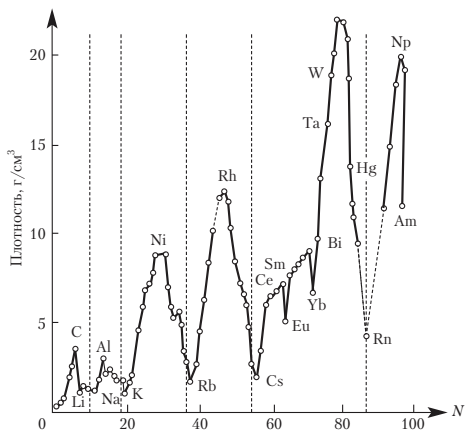


Рис. 12. Зависимость плотности простых веществ от атомного номера элемента

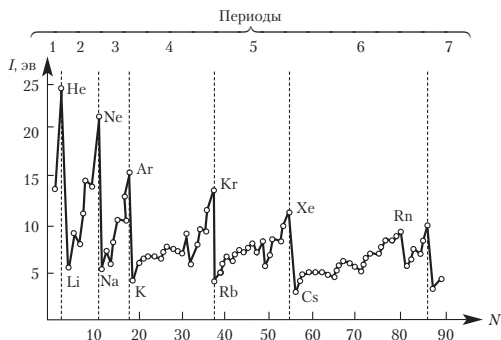


Рис. 13. Зависимость значения потенциалов (I) от атомного номера элемента

Раздел 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

3.1. Химическая связь. Типы связей.

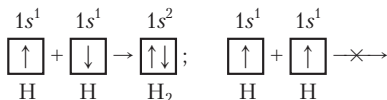
Методы, описывающие образование химической связи (МВС и ММО)

Химическая связь. Совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов, ионов, молекул или любую комбинацию этих частиц, а также более крупных образований (комплексов, кристаллов, жидкостей, стекол). 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.). Различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

Причина образования химической связи. 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. Связана с изменением состояния внешних электронов при образовании химической связи между атомами с учетом их квантово-механических свойств.

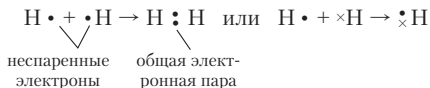
Природа химической связи. Химическая связь имеет электрическую природу и объясняется взаимодействием положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов.

Ковалентная связь. *Тип химической связи, характеризующейся образованием общих для взаимодействующих атомов электронных пар.* Образование *общей электронной пары* происходит при взаимодействии атомов, которые имеют *неспаренные электроны*. Ковалентная связь возникает при взаимодействии атомов с противоположными спинами электронов:



Ковалентная связь обычно образуется между атомами неметаллов. Различают неполярную и полярную ковалентную связь.

Изображение ковалентной связи. Образование ковалентной связи изображают с помощью электронных формул, в которых для простоты валентные электроны обозначают точками (или крестиками), например:

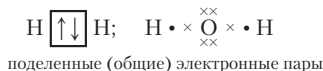


В структурных формулах общую электронную пару изображают линией, что соответствует одной единице связи:



Общая электронная пара, электронная пара. Два электрона с противоположно направленными спинами, участвующие в образовании ковалентной химической связи.

Поделенная (общая) электронная пара. Электроны с антипараллельными спинами, находящиеся на одной орбитали и образующие *общую электронную пару*, принадлежащую *разным атомам*.



Неподеленная (общая) электронная пара. Электроны с антипараллельными спинами, находящиеся на одной атомной орбитали и образующие *электронную пару*, принадлежащую *одному атому*.



Пространственное расположение неподеленной электронной пары в молекуле аммиака представлено на рис. 14.

Делокализованные электроны. Электроны, не принадлежащие конкретному атому или иону, способные перемещаться по всему объему вещества.

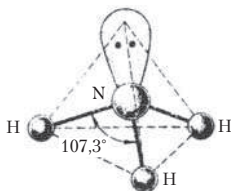


Рис. 14. Пространственное расположение неподеленной электронной пары в молекуле аммиака

Метод валентных связей (МВС). Метод, описывающий образование ковалентной химической связи в молекулах. Основан на результатах квантово-механических расчетов молекулы водорода. Сущность метода — двухэлектронная, двухцентровая связь. Основные положения МВС:

1. Химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными 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. 15).

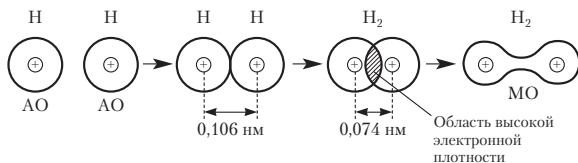


Рис. 15. Образование ковалентной связи при перекрывании атомных орбиталей водорода

МВС реализуется через обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной химической связи.

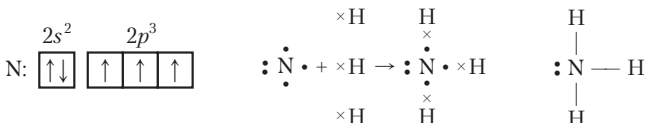
Обменный механизм. Способ образования ковалентной химической связи, при котором общая электронная пара образуется из внешних электронов разных атомов.



По обменному механизму на образование ковалентной связи каждый атом дает один или несколько неспаренных электронов, которые образуют общие электронные пары.

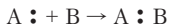
Например, образование ковалентной связи по обменному механизму в молекуле NH_3 .

Атом азота N имеет на внешнем энергетическом уровне три неспаренных электрона, следовательно, он может образовать три ковалентные связи:

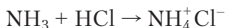


Число ковалентных связей, которые может образовать атом по обменному механизму, равно числу неспаренных электронов на валентном энергетическом уровне атома.

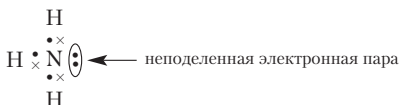
Донорно-акцепторный механизм. Механизм образования ковалентной химической связи, которая возникает за счет двухэлектронной пары, принадлежащей одному из атомов (донору) и свободной орбитали другого атома (акцептора).



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^+ :



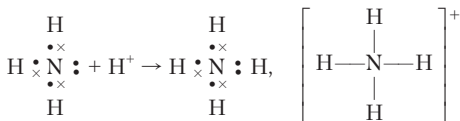
В молекуле аммиака у атома азота имеется неподеленная электронная пара:



Ион водорода H^+ имеет свободную орбиталь:



Образование иона аммония NH_4^+ 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*.

σ -связь. Ковалентная связь, образованная за счет максимального перекрывания атомных орбиталей по прямой линии, проходящей через центры ядер взаимодействующих атомов (рис. 16).

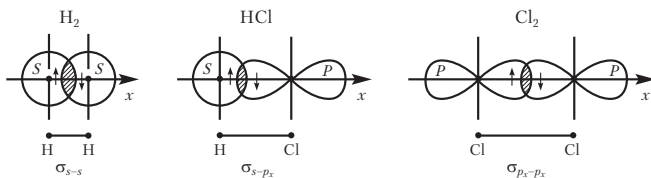


Рис. 16. Образование σ -связей в молекулах H_2 , HCl и Cl_2

Образуется по обменному механизму. По сравнению с π -связью обладает большей энергией связи.

Примерами соединений, в которых имеются σ -связи, могут служить водород (H_2), бром (Br_2), хлороводород (HCl), этан (C_2H_6):



В химических соединениях *между двумя атомами σ -связь может быть только одна*.

Одинарная связь. Химическая связь, образованная одной парой электронов. Одинарная связь всегда является σ -связью.

π -связь. Ковалентная химическая связь, образованная за счет максимального бокового перекрывания атомных орбиталей по обе стороны от прямой линии, проходящей через центры взаимодействующих атомов (рис. 17). π -связь образуется по обменному механизму.

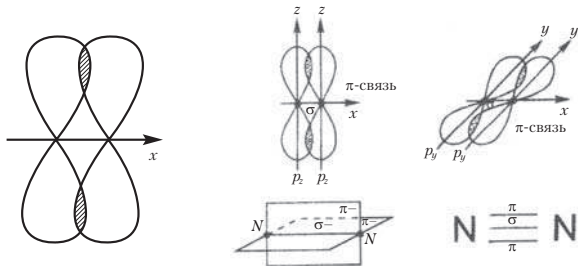


Рис. 17. Образование π -связи

Рис. 18. Образование химических связей в молекуле азота

Примером соединений, в которых имеются π -связи, может служить молекула азота (N_2) (рис. 18).

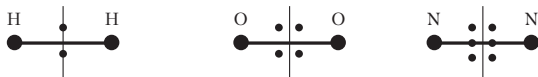
В химических соединениях между двумя атомами π -связей может быть больше одной.

Двойная связь. Связь между соседними атомами в химических соединениях, осуществляемая двумя парами электронов. Графически двойная связь изображается двумя валентными штрихами:



Химические соединения с двойной связью склонны к реакциям присоединения. Двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи.

Неполярная ковалентная связь. Ковалентная связь, образующаяся между атомами с одинаковой электроотрицательностью за счет общих электронных пар. Характеризуется симметричным расположением электронной плотности обобществленных электронов относительно атомных ядер.



Полярная ковалентная связь. Ковалентная связь, образующаяся между атомами с различной электроотрицательностью за счет общих электронных пар. Характеризуется несимметричным распределением электронной плотности обобществленных электронов относительно атомных ядер.



Свойства ковалентной связи

Энергия связи (E) — количество энергии, которое требуется для разрыва химических связей в веществе количеством 1 моль.

Количественная характеристика прочности связи. Характеризует разность энергий исходных атомов и образованной ими молекулы.

Например, энергия связи в молекуле водорода ($E_{\text{H-H}}$) равна 436 кДж/моль. Это значит, что для разрыва всех связей в $6,02 \cdot 10^{23}$ молекулах H_2 требуется энергия, равная 436 кДж.

Длина связи (l). Расстояние между центрами ядер атомов, образующих химическую связь, когда энергия системы минимальна. С ростом кратности связи длина связи уменьшается. Например, $l(\text{C}-\text{C}) > l(\text{C}=\text{C}) > l(\text{C}\equiv\text{C})$. Зависимость длины связи от типа гибридизации атомов, принимающих в ней участие, представлена в табл. 3.

Таблица 3

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

Кратность химической связи. Число электронных пар, связывающих два атома. *Чем больше кратность связи, тем больше энергия связи и меньше длина связи, следовательно, тем прочнее эта связь.*

Молекула	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Кратность связи
F_2	$\text{F}-\text{F}$	139	0,142	1
O_2	$\text{O}=\text{O}$	494	0,121	2
N_2	$\text{N}\equiv\text{N}$	945	0,109	3

Полярность химической связи (полярность связи). Характеристика ковалентной связи, образованной разными атомами. Чем больше по абсолютной величине разность значений *ОЭО* атомов, образующих химическую связь, тем эта связь более полярна.

Например, из табл. 4 следует, что полярность ковалентной связи в ряду молекул HI, HBr, HCl, HF возрастает.

Таблица 4

Характер ковалентной связи в галогеноводородах

Молекула	Электронная формула	$\Delta\text{ОЭО}$	Характер ковалентной связи
H ₂	H : H	$\Delta\text{ОЭО}(\text{H}-\text{H}) = 0$	Неполярная
HI	H : $\ddot{\text{I}}$:	$\Delta\text{ОЭО}(\text{H}-\text{I}) = 0,4$	Слабополярная
HBr	H : $\ddot{\text{Br}}$:	$\Delta\text{ОЭО}(\text{H}-\text{Br}) = 0,7$	Средне-полярная
HCl	H : $\ddot{\text{Cl}}$:	$\Delta\text{ОЭО}(\text{H}-\text{Cl}) = 1,0$	
HF	H : $\ddot{\text{F}}$:	$\Delta\text{ОЭО}(\text{H}-\text{F}) = 1,9$	Сильнополярная

Эффективный электрический заряд δ — результат смещения общей электронной пары на атомах, между которыми образуется химическая связь. Это заряд, совпадающий с центром атома.



Диполь — система из равных по величине и противоположных по знаку электрических зарядов $+\delta$ и $-\delta$, центры тяжести которых расположены на расстоянии l друг от друга.

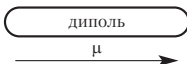


Электрический момент диполя, или электрический дипольный момент (μ) — произведение длины связи l на эффективный заряд δ :

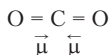
$$\vec{\mu} = \delta \cdot l = \delta \cdot \vec{r},$$

где r — радиус-вектор, направленный от центра области распределения отрицательных зарядов к центру области распределения положительных зарядов.

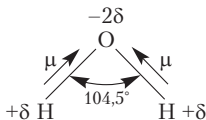
Следовательно, и электрический момент диполя является вектором.



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*, так как суммарный электрический момент диполя молекулы равен нулю:



Молекула H_2O из-за того, что между направлениями связей $\text{O}-\text{H}$ существует валентный угол, является полярной, так как суммарный электрический момент диполя молекулы воды не равен нулю:



Насыщаемость химической связи. Характеристика ковалентной химической связи, определяющаяся способностью атома образовывать определенное число ковалентных химических связей. Например, атом водорода может участвовать в образовании только одной химической связи: $\text{H}-\text{H}$, $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, а соединения типа H_3 , H_4 и т. п. существовать не могут.

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 -), следовательно, атом азота может максимально образовывать четыре ковалентные связи.

Гибридизация атомных орбиталей. Перестройка атомных орбиталей (АО) при образовании молекул, приводящая к новым (гибрид-

ным) орбиталям. Примеры гибридизации атомных орбиталей и молекулы, в которых они реализуются, представлены на рис. 19.

Гибридные орбитали. Новые орбитали, образующиеся в результате перестройки атомных орбиталей.

Направленность химической связи. 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.

Валентный угол, угол связи. Угол между направлениями двух химических связей.

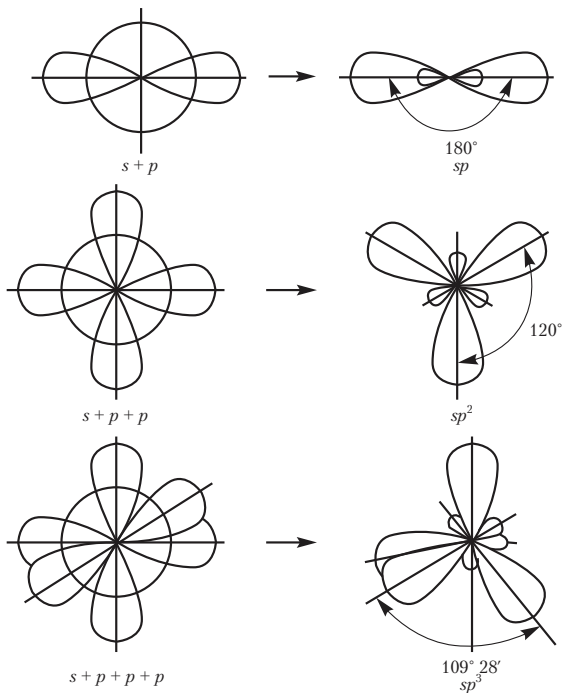


Рис. 19. Примеры гибридизации атомных орбиталей и геометрия молекул, в которых они реализуются

Например, валентный угол в молекуле воды равен $104,5^\circ$.

Жесткость химической связи. Характеристика химической связи, определяющая ее способность сохранять свою длину при различных воздействиях.

Молекулярная орбиталь (МО). Волновая функция, описывающая состояние электрона в поле двух или более ядер атомов и усредненном поле остальных электронов. При образовании многоатомной частицы электроны, попадая в зону притяжения нескольких атомных ядер, становятся общими для всей частицы. При этом атомные орбитали (АО) трансформируются в МО, а волновая функция МО может быть представлена как комбинация волновых функций атомных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей (ММО). Квантово-механический метод описания химической связи, согласно которому молекула рассматривается как «многоядерный» атом с электронами, находящимися на молекулярных орбиталях (МО). Каждая МО описывает состояние отдельных электронов в поле всех ядер и усредненном поле остальных электронов. Подобно тому как электроны в атомах располагаются на атомных орбиталях (АО), общие электроны в атомах располагаются на молекулярных орбиталях. Подобно тому как для атома строится система АО, которые потом заполняются электронами, так и для молекулы в рамках ММО нужно сначала построить систему МО, которые затем заполнить электронами. Построение системы МО основывается на следующих положениях:

1. Если АО характеризует состояние электрона в атоме, то МО характеризует состояние электрона в молекуле или другой многоатомной системе.

2. Молекулярная орбиталь находится в результате сложения или вычитания волновых функций атомных орбиталей. Поэтому ММО более точно называется методом **ЛКАО-МО** (по начальным буквам выражения «линейная комбинация атомных орбиталей — молекулярная орбиталь»).

3. АО могут образовывать МО, если энергии АО близки по величине и атомные орбитали имеют приблизительно одинаковую симметрию относительно оси связи.

4. Каждая МО характеризуется набором трех *квантовых чисел*. Четвертое (спиновое) квантовое число и *принцип Паули* определяют максимально возможное число электронов на МО. Так же, как и на атомной орбитали, на молекулярной орбитали не может быть больше двух электронов. Иначе говоря, все, что справедливо для АО, справедливо и для МО.

5. Число МО равно сумме АО реагирующих атомов (принцип сохранения орбиталей).

6. Если при образовании МО энергия системы уменьшается, такая МО называется **связывающей** ($\sigma_{\text{св}}$). При увеличении энергии системы образуется **разрыхляющая МО** ($\sigma_{\text{р}}$). Промежуточные энергетические состояния между связывающими и разрыхляющими МО называются **несвязывающими МО**. По энергетике они близки к АО.

7. Различают σ - и π -молекулярные орбитали.

8. МО заполняются электронами по мере возрастания энергии орбитали и в соответствии с *правилом Хунда*.

9. В ММО вместо понятия кратность связи есть понятие *порядок связи*. Энергетическая схема, поясняющая образование молекулы H_2 в рамках ММО, показана на рис. 20.

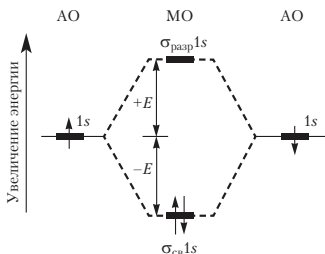


Рис. 20. Энергетическая схема образования молекулы H_2 по методу ММО

Связывающая молекулярная орбиталь. Молекулярная орбиталь, характеризующаяся *повышением электронной плотности в пространстве между ядрами атомов и понижением энергии* по сравнению с электронной плотностью и энергиями исходных атомных орбиталей.

Несвязывающие молекулярные орбитали. Молекулярные орбитали, не принимающие участия в образовании химических связей в молекулах. Могут содержать электроны или быть пустыми (вакантными).

Разрыхляющая молекулярная орбиталь. Молекулярная орбиталь, характеризующаяся *уменьшением электронной плотности в пространстве между ядрами атомов и повышением энергии* по сравнению с электронной плотностью и энергиями исходных атомных орбиталей. При переходе электронов с атомных орбиталей на разрыхляющую молекулярную орбиталь химической связи не образуется.

Локализованные молекулярные орбитали. Орбитали, локализованные на определенных связях (фрагментах) молекулы. Локализованные молекулярные орбитали могут быть представлены набором гибридных орбиталей, каждая из которых образует двухэлектронную химическую связь. Например, четыре sp^3 -гибридные орбитали атомов углерода образуют 4 σ -связи, направленные по осям тетраэдра в молекуле метана и структуре алмаза (рис. 21).

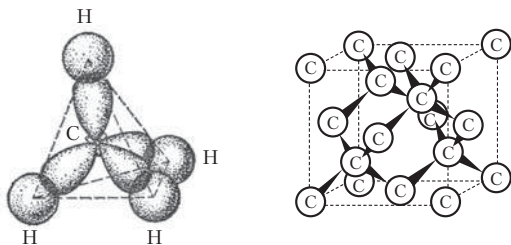


Рис. 21. sp^3 -гибридные орбитали атомов углерода в молекуле метана и структуре алмаза

Порядок связи. Отношение разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях к числу взаимодействующих атомов:

$$p = \frac{m - n}{c},$$

где m — число электронов на связывающих орбиталях; n — на разрыхляющих; c — число взаимодействующих атомов.

В отличие от кратности связи в методе валентных связей порядок связи может принимать как целые, так и дробные положительные значения.

Диамагнитные и парамагнитные вещества. Характер распределения электронов по МО позволяет объяснить магнитные свойства молекул. По магнитным свойствам различают парамагнитные и диамагнитные вещества. *Парамагнитными* являются вещества, имеющие *непарные электроны*. *Диамагнитные* вещества имеют *парные электроны*. В молекуле кислорода два непарных электрона, она — парамагнитна, а в молекуле фтора нет непарных электронов, следовательно, молекула фтора — диамагнитна. Например, парамагнитны: молекулярные ионы H_2^+ , He_2^+ , соединения NO , NO_2 , ClO_2 , B_2 . Диамагнитны: Ag , C_2 , N_2 , H_2 , CO_2 .

Энергетическая диаграмма молекулы. Схема последовательного расположения уровней энергий (молекулярных орбиталей) в молекуле. Для примера на рис. 22 дана схема относительного расположения молекулярных орбиталей для двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов элементов второго периода.

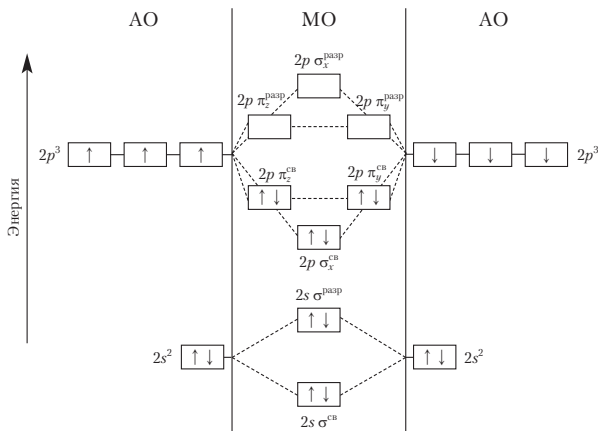
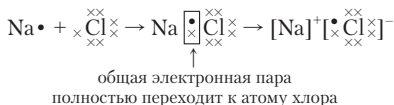


Рис. 22. Схема относительного расположения молекулярных орбиталей для двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов элементов второго периода (на примере молекулы азота N_2)

Двухатомные гомоядерные молекулы. Молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов. Строение и свойства двухатомных гомоядерных молекул можно описать качественно, используя метод молекулярных орбиталей. Например, из приведенной на рис. 23 молекулы кислорода видно, что порядок связи в ней равен 2, а сама молекула является бирадикалом, она парамагнитна.

Ионная связь. Предельный случай ковалентной полярной химической связи.



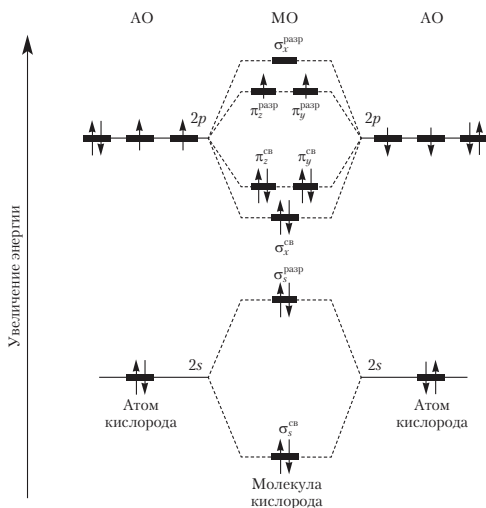


Рис. 23. Энергетическая схема образования молекулы кислорода по методу ММО

Ионная связь характеризуется максимально несимметричным расположением электронной плотности между ядрами атомов при обобществлении валентных электронов в реальных структурах.

В противоположность ковалентной связи ионная связь не обладает направленностью и насыщенностью, так как электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и сила притяжения к иону одного заряда ионов с противоположным зарядом не зависит от направления. Кроме того, два противоположно заряженных иона, связанных силами притяжения, не теряют возможности взаимодействовать с другими ионами. Поэтому ионные связи характерны для ионных кристаллов, в которых каждый ион окружен ионами противоположного знака. В реальных кристаллах идеальной ионной связи не реализуется. Например, у хлорида натрия связь лишь примерно на 80% ионная. (Ионы натрия и хлора образуются при растворении хлорида натрия в воде.)

Ненаправленность ионной связи. Каждый ион может притягивать ионы противоположного знака в любом направлении.

Ненасыщаемость ионной связи. Каждый ион может притягивать к себе большее число ионов другого знака, чем заряд этого иона.

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. 24).

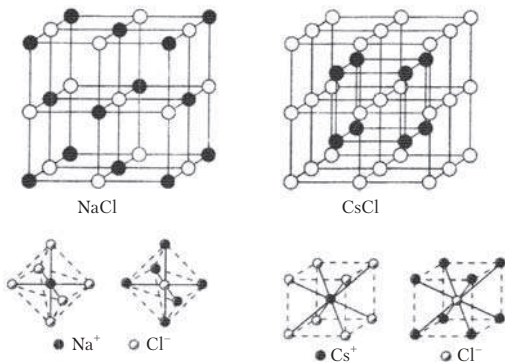


Рис. 24. Строение ионного кристалла

Металлическая связь. Тип химической связи, обусловленный взаимодействием делокализованных электронов с положительными ионами, составляющими остов кристаллической решетки металлов.

Металлическая связь и ковалентная связь имеют одинаковую природу: химическая связь осуществляется валентными электронами. В образовании *металлической связи* участвуют *делокализованные электроны атомов металла, принадлежащие* не определенным атомам металла, а *всему кристаллу в целом*.

В атомах металлов количество делокализованных электронов намного меньше количества свободных орбиталей, поэтому электроны могут «переходить» с одной орбитали на другую. Металлы имеют низкие энергии ионизации, в результате чего электроны легко отрываются от атомов и свободно перемещаются по всему объему кристалла. Благодаря свободному перемещению электронов металлы имеют высокие электропроводность и теплопроводность. **Металлическая связь является ненаправленной**, что является причиной пластичности металлов.

Силы Ван-дер-Ваальса, силы ван-дер-ваальсовы, ван-дер-ваальсовское взаимодействие. 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. 25.

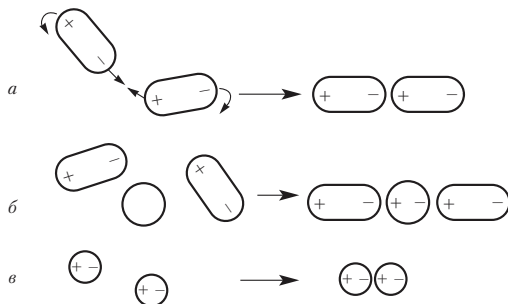


Рис. 25. Схематическое изображение взаимодействия между молекулами:
а — ориентационное; *б* — индукционное; *в* — дисперсионное

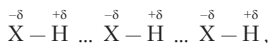
Характерной особенностью сил Ван-дер-Ваальса является их универсальность, так как они действуют без исключения между всеми атомами и молекулами. Однако эти силы проявляют себя только тогда, когда молекулы находятся на близких расстояниях друг от друга. Как правило, взаимодействие между молекулами возрастает с увеличением числа электронов в молекуле или атоме, т. е. приблизительно пропорционально их молярной или атомной массе. Увеличение сил притяжения между более тяжелыми молекулами подтверждается тем, что в рядах родственных молекул температуры кипения растут с увеличением молекулярной массы. В частности, для инертных газов по шкале Цельсия они составляют -269 (He), -246 (Ne), -186 (Ar), -153 (Kr), -108 (Xe) и -62 (Rn). Напомним, что молекулы инертных газов одноатомны. Разновидностью силы Ван-дер-Ваальса является водородная связь.

Межмолекулярное взаимодействие. Взаимодействие между молекулами на основе сил Ван-дер-Ваальса.

Слабая химическая связь (слабая связь). Взаимодействие, характеризующееся энергией, существенно меньшей энергии химической связи. Характерным примером слабой химической связи является водородная связь.

Водородная связь. Химическая связь, которая возникает между положительно поляризованным атомом водорода и другим отрицательно поляризованным атомом за счет сил электростатического притяжения.

Например,



здесь 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. При отсутствии водородной связи наблюдается закономерное повышение температур кипения и плавления соединений в зависимости от их молекулярной массы (рис. 26).

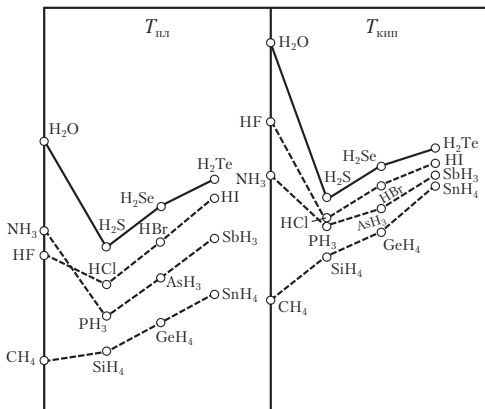


Рис. 26. Температуры плавления и кипения соединений в зависимости от их состава по группам аналогов

Существует два вида водородной связи: межмолекулярная и внутримолекулярная.

Межмолекулярная водородная связь. Разновидность водородной связи, возникающей между разными молекулами.

На рис. 27 представлены схемы образования межмолекулярных водородных связей для воды и аммиака.

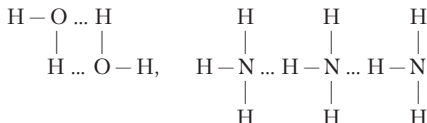


Рис. 27. Схемы образования межмолекулярных водородных связей для воды и аммиака

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. Водородная связь, объединяющая части одной молекулы (рис. 28). Наблюдается у многих органических соединений сложного состава, в частности у белков. Внутримолекулярная водородная связь оказывает заметное влияние на химические и физические свойства веществ.

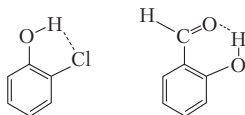


Рис. 28. Схема внутримолекулярной водородной связи

Комплементарность (лат. complementum — дополнение, средство пополнения) — взаимное соответствие в химическом строении взаимодействующих молекул, которое обеспечивает образование вторичных связей между ними (чаще всего водородных). Примеры комплементарных структур: спаривание двух нитей *ДНК*, соединение фермента с субстратом, *антигена* с *антителом*. Комплементарные структуры подходят друг к другу, как ключ к замку.

Ориентационное взаимодействие. Межмолекулярное взаимодействие полярных молекул, заключающееся в их ориентации относительно друг друга. Разновидность сил Ван-дер-Ваальса. Например, ориентационное взаимодействие наблюдается для молекул воды.

Индукционные силы. Силы взаимодействия между молекулами, обусловленные появлением на них индуцированных диполей под действием внешних факторов. Разновидность сил Ван-дер-Ваальса (рис. 29).

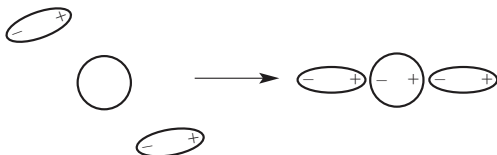


Рис. 29. Схема возникновения индуцированных диполей под действием внешних факторов

Дисперсионное взаимодействие. Слабое взаимодействие между нейтральными атомными и молекулярными частицами за счет имеющихся у них мгновенных диполей. Разновидность сил Ван-дер-Ваальса. Дисперсионное взаимодействие проявляется при достаточно низких температурах, обуславливает сжижение газов.

Ассоциация. Процесс объединения атомных и молекулярных частиц в ассоциаты за счет межмолекулярных сил.

Ассоциаты. Продукты объединения атомных и молекулярных частиц, образующиеся за счет межмолекулярных сил. В отличие от активированных комплексов ассоциаты способны к длительному существованию. Различают атомные и молекулярные ассоциаты.

Агрегация. Процесс объединения различных по дисперсности частиц в более крупные образования; результат различных взаимодействий, приводящих, как правило, к образованию новой фазы.

Агрегаты. Конечные продукты различных взаимодействий коллоидных, атомных и молекулярных частиц, 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. Валентность и степень окисления на основе теории строения вещества

Валентность элемента в соединении. Реальное число двухэлектронных делокализованных многоцентровых или локализованных двухцентровых связей данного элемента с его партнерами.

В отличие от такого понятия, как степень окисления, не имеющего ничего общего с природой электронного строения молекулы, *валентность — фундаментальная характеристика атома*. Таким образом, валентность и степень окисления понятия разные и в большинстве случаев не связанные между собой.

Современной теории валентности предшествовало появление множества терминов-спутников, таких как: *стехиометрическая валентность, степень окисления, ковалентность, кратность* (порядок) *химической связи, координационное число* и т. д.

Стехиометрическая валентность элемента определяется числом атомов водорода, которое может быть присоединено или замещено одним атомом данного элемента.

Такое определение справедливо только для соединений с молекулярными решетками или для веществ в газообразном состоянии. В химических соединениях стехиометрическая валентность водорода $V_c(H)$ всегда равна единице. Не все элементы образуют соединения с водородом, но практически все элементы образуют соединения с кислородом. В химических соединениях кислород проявляет постоянную стехиометрическую валентность, равную двум.

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

Cu_2O — оксид меди (I)

CuO — оксид меди (II).

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 стехиометрической валентностью элемента и его положением в Периодической системе представлена в табл. 5.

Высшая величина стехиометрической валентности элемента главной подгруппы, как правило, равна номеру группы.

Ковалентность атома элемента. Число ковалентных связей, которые он образует. Отсюда ковалентность атома всегда целочисленна. Для двухатомных молекул она равна *кратности химической связи*.

Таблица 5

**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

Однако для многоатомных частиц типа SO₂, CO₂, SO₄²⁻ и др., в которых π-связи предпочтительно рассматривать как многоцентровые и делокализованные, подсчет числа общих электронных пар для отдельных атомов теряет смысл, поскольку сам *метод валентных связей*, для которого справедливо это определение, *базируется на понятии двухцентрковой двухатомной орбитали*.

Важно обратить внимание также на разницу между понятиями «*степень окисления*» и «*ковалентность*». Так, из электронных формул молекул H₂, F₂ и N₂ следует, что для атомов водорода и фтора ковалентность равна единице, а для атома азота — трем. Однако степень окисления для всех элементов имеет нулевое значение. В соединениях Cl₃N и NH₄⁺ ковалентность азота равна трем и четырем соответственно, хотя его степень окисления одна и та же (N⁻³).

В теории *локализованных* (валентных) *связей валентность* атома отождествляется с *числом двухэлектронных двухцентрковых связей*, образуемых этим атомом в молекуле. Поскольку для возникновения единичной химической связи генезис пары электронов безразличен, то есть образуется ли связь по *обменному* (при объединении двух неспаренных электронов) или *донорно-акцепторному* (за счет неподеленной электронной пары атома-донора и свободной орбитали атома-акцептора), *ковалентность определяется числом использованных в связывании валентных орбиталей атома*, независимо от исходной электронной заселенности. Но представления теории локализованных связей о валентности (ковалентности) атома часто оказываются несостоятельными при описании соединений с дефицитом электронов (бороводороды, карбораны), карбонилы, соединений благородных газов, металлов. *Строгая квантово-химическая теория валент-*

ности возможна лишь в рамках метода делокализованных молекулярных орбиталей. В теории делокализованных молекулярных орбиталей трудности в определении **истинной**, т. е. *квантовохимической валентности* атома вызваны вовлечением атома в «парциальное» связывание. В расчетах молекулярных орбиталей учитываются взаимодействия между всеми валентными орбиталями всех атомов молекулы.

Степень окисления — 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 ОЭО (положительная степень окисления) к атому с большим значением ОЭО (отрицательная степень окисления).

Высшая положительная степень окисления атома в соединении, как правило, численно равна номеру группы этого элемента в Периодической системе (кроме s_8O , s_9F).

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 степень окисления. Наименьшая степень окисления атома в соединениях.

У элементов групп IVA—VIIA *низшая отрицательная степень окисления* атома в соединении численно равна разности (N группы – 8).

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

3.3. Комплексные соединения

Комплексные соединения, координационные соединения. Вещества, в состав которых входит комплексный ион. Характерными признаками комплексных соединений являются:

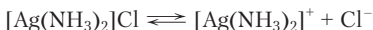
- наличие центрального положительно заряженного атома или иона-**комплексообразователя**, вокруг которого группируются другие анионы, молекулы, называемые **лигандами** или **адендами**;

- *степень окисления (заряд) центрального иона обычно меньше, чем координационное число*;

— *донорно-акцепторный механизм* образования химической связи между соединениями, составляющими комплексный ион.

Центральный атом (ион) и лиганды образуют **внутреннюю координационную сферу** комплексных соединений или **комплексный ион**. В формулах комплексных соединений она заключается в квадратных скобки. Остальные ионы составляют **внешнюю координационную сферу** комплексных соединений. Например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — комплексное соединение, в котором $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — *внутренняя координационная сфера*, состоящая из **комплексобразователя** Ag^+ и **лигандов** NH_3 , а ионы Cl^- образуют *внешнюю координационную сферу*.

При растворении комплексных соединений может происходить диссоциация по схеме:



Комплексные соединения играют большую роль в процессе жизнедеятельности живых организмов. Например, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексобразователь Fe^{2+}), хлорофилл (комплексобразователь Mg^{2+}) и т. д.

Координационное число. Общее число ближайших к данному атому или иону соседних атомов, ионов или молекул в кристалле или твердом теле. Для комплексных соединений координационное число — общее число нейтральных молекул или ионов, непосредственно связанных с центральным атомом, 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.

Заряд внутренней сферы комплекса равен *сумме зарядов центрального атома и лигандов* в комплексных соединениях. Например, в комплексном ионе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ сумма зарядов $[+1 + 2 \cdot 0] = +1$.

Многоядерные комплексы. Комплексы, содержащие несколько центральных атомов, объединенные лигандами, выполняющими роль мостиковой группы (рис. 30).

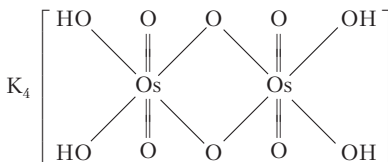


Рис. 30. Пример комплекса, содержащего два центральных атома, объединенных лигандами

Обычно процесс объединения не заканчивается на образовании двухядерного комплекса, в результате чего получают многоядерные комплексы. Образованию многоядерных комплексов способствует увеличение содержания в комплексе лигандов, способных выполнять роль мостиковой группы.

Инертные комплексы. Комплексы, характеризующиеся медленной скоростью образования и диссоциации. Инертные комплексы имеют период полуреакции более 1 минуты.

Константа устойчивости комплексных соединений. Величина, характеризующая состояние равновесия компонентов при диссоциации или образовании комплексных соединений (комплексных ионов). Например:



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



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

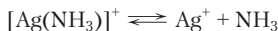
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_1 K_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Значение константы устойчивости комплексных соединений не зависит от температуры. Она противоположна константе нестойкости комплексных соединений.

Константа нестойкости комплексных соединений. Величина, характеризующая меру прочности комплексных соединений (комплексных ионов). Например:



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



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

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

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

3.4. Зонная теория

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

Энергетическая зона. Спектр энергетических состояний электрона в твердом теле. Среди энергетической зоны различают *валентную зону, зону проводимости, запрещенную зону*.

Валентная зона. Энергетическая зона с *низшей энергией* в твердом теле, целиком заполненная валентными электронами.

Зона проводимости. Пустая или частично заполненная электронами зона с почти непрерывными электронными уровнями энергии в твердом теле.

Запрещенная зона (ΔE) — энергетический интервал, разделяющий *валентную зону и зону проводимости* в твердом теле; интервал запрещенных энергий. Важная характеристика твердого тела. В зависимости от ширины запрещенной зоны вещества подразделяются на металлы, полупроводники и изоляторы. 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 $\sim 0,1\text{--}4,0$ эВ** (рис. 31а), для **изоляторов — больше 4 эВ** (рис. 31б).

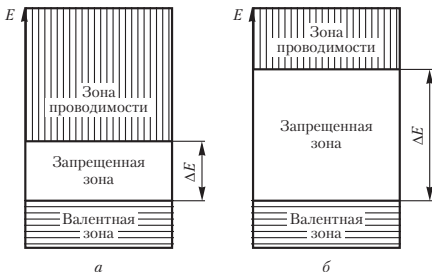


Рис. 31. Запрещенная зона для полупроводников (а) и для изоляторов (б)

3.5. Агрегатное состояние

Агрегатное состояние вещества. Состояние вещества, определяемое природой и величиной сил, действующих между атомами, молекулами или ионами вещества (частицами вещества), характеризующее взаимным расположением 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. 32).

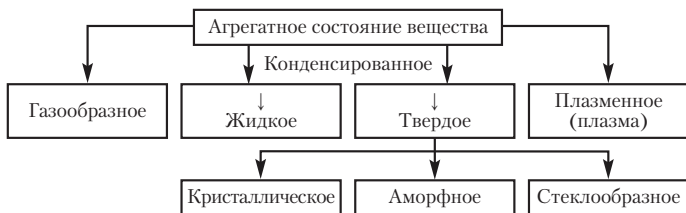


Рис. 32. Агрегатное состояние вещества

Газообразное состояние вещества, характерное для газов, — *агрегатное состояние вещества*, при котором его частицы движутся свободно и совершают беспорядочные движения.

Жидкое состояние — одно из *агрегатных состояний вещества*, являющееся промежуточным между газообразным и твердым.

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

Конденсированное состояние вещества. Суммарное название жидкого и твердого состояния вещества.

Кристаллическое состояние — равновесное состояние твердых тел, характеризующихся периодичностью расположения и чередования *химических частиц* в трехмерном пространстве. Одно из разновидностей *твердого агрегатного состояния вещества*.

Аморфное состояние вещества — неравновесное состояние вещества, характеризующееся отсутствием периодичности пространственного расположения частиц и статичностью их положения.

Для аморфных веществ характерными признаками аморфного состояния вещества являются **изотропность свойств** и **отсутствие определенной температуры плавления**. Плавление таких веществ происходит в некотором температурном интервале. Аморфные вещества существуют в *дисперсной и компактной формах*. Дисперсная форма может быть получена в виде порошка или пленки.

Дальний геометрический порядок. Упорядоченное расположение атомных или молекулярных частиц во всем объеме твердого тела. Дальний геометрический порядок характерен для кристаллов.

Дальний химический порядок. Упорядоченное чередование атомных или молекулярных частиц в твердых, аморфных и стеклообразных телах. Например, $-A-B-A-B-A-B-$. В кристаллах проявляется как дальний химический порядок, так и дальний геометрический порядок в расположении атомов. В аморфных и стеклообразных телах — только дальний химический порядок.

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

Полиморфные модификации. Формы существования одного и того же химического соединения, обусловленные определенными кристаллическими решетками.

Аллотропия. Способность химического элемента существовать в виде двух или большего числа простых веществ, 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); аллотропия представляет собой частный случай полиморфизма.

Аллотропные модификации — формы существования простого вещества, образованные одним и тем же элементом, но отличающиеся по строению и свойствам. Например: алмаз, карбин, фуллерены и графит у углерода, белое и серое олово, белый и красный фосфор. Для примера на рис. 33 представлены кристаллические решетки: *a* — графита; *b* — фуллерена C_{60} .

Полиморфное превращение. Переход одной полиморфной модификации в другую. Переход белого олова (β -Sn) в серое олово (α -Sn). Приводит к превращению монолитного металла в серый порошок «оловянная чума».

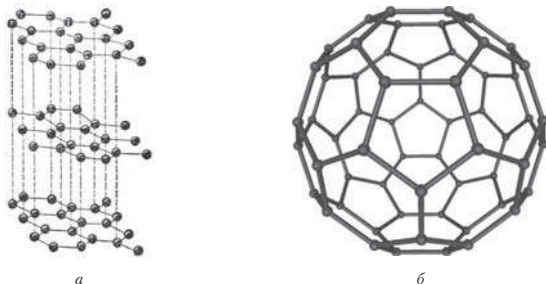


Рис. 33. Кристаллические решетки аллотропных модификаций углерода:
а — графита; б — фуллерена

Кристаллы. Твердые тела, обладающие периодическим расположением и чередованием *химических частиц* в трехмерном пространстве. При равновесных условиях образования имеют естественную форму правильных симметричных многогранников.

Кристаллическая решетка. Упорядоченное расположение химических частиц в кристалле; *пространственный каркас, образованный пересекающимися прямыми линиями*. Точки пересечения этих линий, в которых находятся *атомные* или *молекулярные частицы*, называются **узлами кристаллической решетки**. 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: а — кубическая; б — гексагональная; в — тетрагональная; г — тригональная; д — ромбическая; е — моноклиная; ж — триклинная (рис. 34).

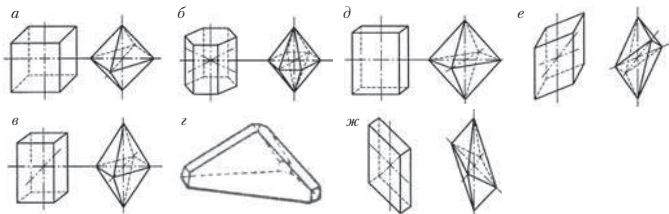


Рис. 34. Системы-сингонии кристаллических решеток:
а — кубическая; б — гексагональная; в — тетрагональная; г — тригональная;
д — ромбическая; е — моноклиная; ж — триклинная

Типы кристаллической решетки по способу расположения (упаковки) частиц приведены на рис. 35.

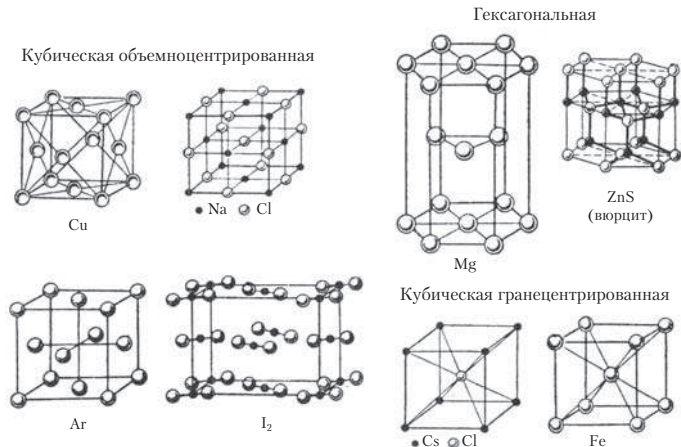


Рис. 35. Типы кристаллической решетки по способу расположения частиц

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.

Кристаллическая структура. Конкретное пространственное расположение *химических частиц* в кристалле. Одному и тому же типу кристаллической решетки может соответствовать несколько кристаллических структур.

Элементарная ячейка. Наименьшая часть кристалла, сохраняющая особенности его структуры.

Дефекты структуры. *Нарушения в дальнем геометрическом или дальнем химическом порядке расположения атомов в твердом теле.*

Дефекты в кристаллах. *Нарушения идеального расположения атомов в кристаллах.* Дефекты кристаллов существенно влияют на свойства кристаллических веществ. В металлической кристаллической решетке дефекты бывают двух типов: а — **вакансия** (отсутствие атома в узле кристаллической решетки), б — **внедрение атома** данного вещества или примеси в кристаллическую решетку (рис. 36). 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 междузелья. Часто дефекты кристаллов подразделяют на **точечные, линейные, поверхностные и объемные**.

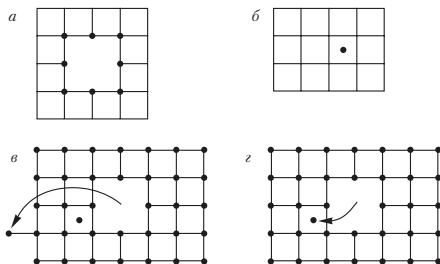


Рис. 36. Типы дефектов в металлической кристаллической решетке:

- а — вакансия (отсутствие атома в узле кристаллической решетки);
 б — внедрение атома в кристаллическую решетку; в — дефект по Шотки;
 г — дефект по Френкелю (г)

Вакансия. Дефект кристалла, состоящий в отсутствии атомной или молекулярной частиц в узле кристаллической решетки. Вакансии влияют на физико-химические свойства кристаллов.

Дислокация. Линейный дефект структуры реальных кристаллов. Дислокация в двух измерениях имеет размеры порядка атомных, а в третьем — достаточно большой размер. Дислокация обычно образуется в процессе роста кристалла или в процессе пластической деформации веществ. В кристаллах дислокации обладают подвижностью.

Раздел 4. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

Химическая термодинамика. Раздел химии, который изучает превращения энергии при химических реакциях.

Термодинамическая система. Совокупность тел, способных обмениваться с другими телами или между собой энергией и (или) веществом, т. е. система, в которой возможен массо- и теплоперенос между ее составными частями. По наличию или отсутствию массообмена и (или) теплообмена между системой и окружающей внешней средой *термодинамические системы подразделяются на открытые, закрытые, изолированные. Химическая система* — частный случай термодинамической системы.

Открытая химическая система. *Химическая система*, у которой возможен массо- и теплообмен с окружающей средой.

Закрытая химическая система. *Химическая система*, не имеющая массообмена с окружающей средой, но способная к теплообмену с ней.

Изолированная химическая система. *Химическая система*, не имеющая массо- и теплообмена с окружающей средой. В реальных условиях изолированная химическая система не существует.

Параметры состояния, термодинамические параметры. Величины, характеризующие различные состояния и свойства термодинамических систем: давление (P), объем (V), температура (T). Параметры состояния измеряют непосредственно из опыта.

Состояние системы. Определенная совокупность численных значений параметров состояния.

Начальное (исходное) состояние. Состояние системы до начала химической реакции с параметрами состояния P_1, V_1, T_1 .

Конечное состояние. Состояние системы после окончания химической реакции с параметрами состояния P_2, V_2, T_2 .

Функции состояния. Характеристики, значения которых зависят только от их разности в конечном и начальном состояниях. Эти характеристики используются для термодинамического описания реальных систем. Не зависят от пути и времени процесса, приводящих систему в данное состояние. К функциям состояния относятся: пол-

ная энергия системы, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, свободная энергия Гиббса.

Внутренняя энергия (U). Общий запас энергии системы, характеризующий ее состояние. При изучении системы важно знать изменение ее внутренней энергии при переходе из начального состояния в конечное.

Термодинамическая вероятность. Число микросостояний, через которые может быть реализовано данное макросостояние.

Энергия химической реакции. Энергия, характеризующая различные *химические процессы*. Определяется изменением энергии системы при переходе из одного состояния в другое в результате протекания химической реакции. Проявляется в различных видах (формах), например, тепловая энергия, электрическая энергия.

Теплота (Q). Вид энергии, связанный с хаотическим движением атомов, молекул и других химических частиц. Единица теплоты (СИ) — килоджоуль (кДж). В некоторых изданиях часто встречается и другая единица теплоты — калория (кал) или килокалория (ккал). $1 \text{ кДж} = 0,2388 \text{ кал}$. Химические и физические процессы сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Например, при физическом процессе перехода воды из газообразного состояния в жидкое теплота выделяется. Химический процесс получения газообразных молекул воды из кислорода и водорода также сопровождается выделением теплоты.

Экзотермическая реакция, экзотермический процесс. Химическая реакция, сопровождающаяся выделением теплоты ($+Q$), положительным тепловым эффектом.

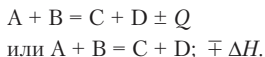
Эндотермическая реакция, эндотермический процесс. Химическая реакция, сопровождающаяся поглощением теплоты ($-Q$), отрицательным тепловым эффектом.

Изотермический процесс. Процесс, протекающий в системе при постоянной температуре.

Изобарный процесс. Процесс, протекающий в системе при постоянном давлении.

Изохорный процесс. Процесс, протекающий в системе при постоянном объеме.

Тепловой эффект химической реакции (Q ; ΔH). Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции



Химические реакции могут протекать при постоянном объеме (в закрытых сосудах) или при постоянном давлении (в открытых сосудах). Химические реакции чаще проводят при постоянном давлении. Тепловой эффект таких реакций обозначают Q_p .

Энтальпия (теплосодержание) системы (H). Функция состояния системы, которая больше внутренней энергии системы (U) на величину работы расширения (PV):

$$H = U + PV,$$

где P — давление; V — объем.

Единица энтальпии — джоуль (Дж).

Энтальпия химической реакции (ΔH). Изменение энтальпии при химической реакции.

Энтальпия реакции равна тепловому эффекту реакции при постоянном давлении (Q_p) с обратным знаком:

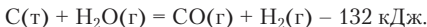
$$\Delta H = -Q_p.$$

Термохимическое уравнение. Уравнение химической реакции, в котором приведено значение энтальпии (или тепловой эффект) этой реакции и указаны агрегатные состояния реагентов и продуктов.

Существует два способа записи термохимических уравнений: термодинамический и термохимический. По современному *термодинамическому* способу тепловой эффект реакции в виде энтальпии записывается отдельно от химического уравнения. Например,



Буквы в круглых скобках у химических формул указывают на твердое (т), газообразное (г) или жидкое (ж) агрегатное состояние вещества. По *термохимическому* способу тепловой эффект реакции в виде Q_p указывают в уравнении химической реакции справа после продуктов. Тогда для экзотермической реакции значение Q_p записывают со знаком «+», а для эндотермической реакции — со знаком «-»:



Если вещество полиморфно — указывают его полиморфную модификацию.

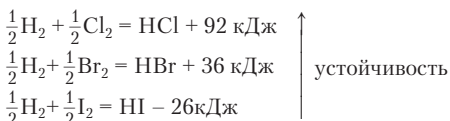
Нормальные условия. Температура 273 К (0 °С), давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм, 760 мм рт. ст.).

Стандартные условия. Температура 298 К (25 °С), давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм, 760 мм рт. ст.).

Молярная теплота образования вещества (ΔH), теплота образования вещества [кДж; ккал]. Тепловой эффект реакции образования химического соединения из простых веществ в количестве один моль при постоянном давлении. Иначе говоря, молярная теплота образования вещества — это теплота, выделившаяся или поглощенная при образовании соединения из *простых веществ* в количестве *один моль*.



$$\text{теплота образования } \text{H}_2\text{O} = \frac{572}{2} = 286 \text{ кДж}$$



Стандартная энтальпия образования вещества, стандартная теплота образования вещества (ΔH_{298}° , ΔH_f° , $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$) [кДж/моль]. Изменение энтальпии при образовании вещества количеством 1 моль из простых веществ при стандартных условиях.

Например, из термохимического уравнения реакции образования оксида азота (II) из простых веществ N_2 и O_2



следует, что $\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{NO}) = +180 \text{ кДж}/2 \text{ моль} = +90 \text{ кДж/моль}$.

Стандартная энтальпия образования простых веществ принята равной нулю.

Нулевое значение стандартной энтальпии образования простого вещества приписывается *только одному состоянию* этого вещества. Например, $\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{I}_2, \text{т}) = 0 \text{ кДж/моль}$, а для жидкого и газообразного йода $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ уже не равны нулю: $\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{I}_2, \text{ж}) = 22 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{I}_2, \text{г}) = 62 \text{ кДж/моль}$.

Большинство веществ имеют отрицательные энтальпии образования. Энтальпии образования твердых соединений обычно имеют большие (по абсолютной величине) отрицательные значения, чем энтальпии образования газов.

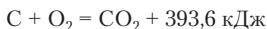
Чем больше (по абсолютной величине) отрицательное значение энтальпии образования вещества, тем более устойчиво это вещество.

Следует помнить, что *энтальпия образования относится к продукту в реакции его образования*, например, энтальпия образования СО определяется из реакции:



$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{CO}) = \Delta H^\circ / n (\text{CO}) = -220 \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = -110 \text{ кДж/моль}$$

Теплота сгорания (Q , $-\Delta H$) [ккал; кДж]. Тепловой эффект реакции горения одного моля вещества, например:



В общем случае характеризуется количеством теплоты, выделяющейся при полном сгорании в кислороде (воздухе) определенной массы вещества (топлива). На практике теплоту сгорания относят к одному молю, 1 кг, 1м^3 вещества.

Стандартная теплота сгорания (ΔH_{298}°) [кДж/моль]. Изменение энтальпии при сгорании вещества количеством 1 моль при стандартных условиях, например:



Стандартная энтальпия сгорания ($\Delta H_{\text{сг}}^\circ$). То же, что стандартная теплота сгорания. Следует помнить, что *энтальпия сгорания относится к реагенту в его реакции с кислородом*. Например, энтальпия сгорания СО определяется из реакции:



$$\Delta H_{\text{сг}}^\circ (\text{CO}) = \Delta H^\circ / n (\text{CO}) = -566 \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = -283 \text{ кДж/моль}$$

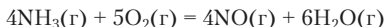
Термохимия. Раздел термодинамики, который изучает изменение энтальпии в химических реакциях.

Расчет энтальпии химической реакции (ΔH).

(ΔH) — это разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом количеств веществ, которые участвуют в реакции:

$$\Delta H = \Sigma(n\Delta H)(\text{продукты}) - \Sigma(n\Delta H)(\text{реагенты})$$

Например, стандартная энтальпия реакции окисления аммиака:

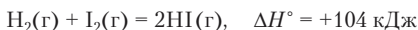
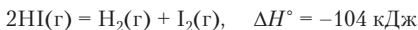


n , моль	4	5	4	6
$\Delta H_{\text{сг}}^\circ$ кДж/моль	-46	0	+91	-242

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [n(\text{NO}) \cdot \Delta H^\circ(\text{NO}) + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \\ &\quad - [n(\text{NH}_3) \cdot \Delta H^\circ(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) \cdot \Delta H^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= [4 \cdot (+91) + 6 \cdot (-242)] - [4 \cdot (-46) + 5 \cdot (0)] = -904 \text{ кДж}\end{aligned}$$

4.2. Основные законы термохимии

Первый закон термохимии (закон Ломоносова—Лавуазье—Лапласа). При разложении сложного вещества на простые вещества происходит изменение энтальпии, равное изменению энтальпии (с противоположным знаком) при образовании этого сложного вещества из простых веществ. Например:

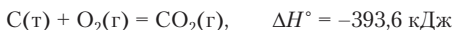


Второй закон термохимии (закон Гесса). Энтальпия реакции зависит от вида и состояния реагентов и продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и пути перехода от реагентов к продуктам.

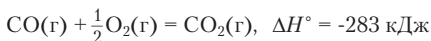
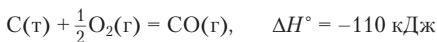
Закон Гесса — основной закон термохимии, частный случай закона сохранения энергии.

Например, оксид углерода (IV) можно получить двумя путями:

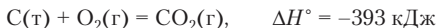
1) из простых веществ:



2) из простых веществ сначала получить оксид углерода (II), а потом окислить его кислородом до CO_2 :



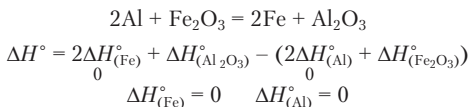
Сложив эти два уравнения и их тепловые эффекты, получим:



Таким образом, в соответствии с законом Гесса суммарный тепловой эффект двух последних реакций равен тепловому эффекту первого одностадийного процесса.

Следствие из закона Гесса. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования *конечных* продуктов за вычетом суммы теплот образования *исходных* веществ.

Например:



Самопроизвольные химические реакции. Реакции, которые идут сами по себе (без помощи извне).

Энтропия (S). Функция состояния, количественная мера беспорядка в системе:

$$S = k \ln W,$$

где k — постоянная Больцмана, W — термодинамическая вероятность осуществления данного состояния системы, т. е. число микросостояний, которые могут существовать в данном макросостоянии.

Таким образом, изолированная система стремится достичь наиболее термодинамически вероятного состояния. Иначе говоря, система самопроизвольно оказывается в состоянии, которому соответствует наибольшее число возможностей его реализации.

Твердые вещества, которые характеризуются упорядоченной структурой, имеют самые низкие значения энтропии. Газы, молекулы которых движутся хаотически, имеют самые высокие значения энтропии.

Энтропия является функцией состояния системы, следовательно:

$$\Delta S = S_2 - S_1,$$

где S_1 — энтропия начального состояния системы; S_2 — энтропия конечного состояния системы.

В изолированной системе возможны только такие самопроизвольные процессы, которые приводят к увеличению энтропии:

$$\Delta S > 0.$$

Энтропия возрастает до тех пор, пока в системе не наступит состояние динамического равновесия. Когда система находится в состоянии равновесия, энтропия имеет максимальное значение.

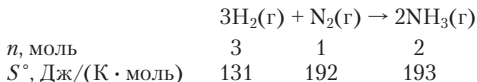
Стандартная энтропия (S°) [Дж/К]. Энтропия вещества при стандартных условиях.

Стандартная молярная энтропия (S°) [Дж/К·моль]. Энтропия вещества количеством 1 моль.

Изменение стандартной энтропии химической реакции (ΔS°) вычисляют по формуле

$$\Delta S^\circ = \Sigma(nS^\circ)(\text{продукты}) - \Sigma(nS^\circ)(\text{реагенты}).$$

Например, изменение стандартной энтропии образования аммиака будет иметь следующее значение:



$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 193 - (3 \cdot 131 + 192) = -199 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Энергия Гиббса, свободная энергия (G). Функция состояния системы; мера внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу при постоянном давлении и температуре. Определяется выражением

$$G = H - TS,$$

где H — энтальпия; T — абсолютная температура; S — энтропия.

Энергия Гиббса учитывает влияние ΔH и ΔS на химическую реакцию.

При постоянной температуре ($T = \text{const}$)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса.

Все самопроизвольные физические и химические процессы идут в направлении уменьшения энергии Гиббса: $\Delta G < 0$.

Таким образом, при *самопроизвольных процессах* энтальпия и энтропия могут как увеличиваться, так и уменьшаться, но *энергия Гиббса всегда уменьшается*.

Если для химической реакции $\Delta G < 0$, то говорят, что такая *реакция возможна*.

Если система находится в состоянии динамического равновесия, то

$$\Delta G^\circ = 0.$$

Обычно определяют *стандартное изменение энергии Гиббса* ΔG° , когда реакция протекает при стандартных условиях.

Для того чтобы вычислить стандартное изменение энергии Гиббса ΔG° , надо знать стандартное изменение энтальпии ΔH° , стандартное изменение энтропии ΔS° и абсолютную температуру, при которой идет данная реакция:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Например, стандартное изменение энергии Гиббса для реакции разложения карбоната магния при 400 и 1000 К:

	$\text{MgCO}_3(\text{т}) \rightarrow \text{MgO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$		
ΔH° , кДж/моль	-1113	-602	-394
S° , Дж/(К · моль)	66	27	214

$$\Delta H^\circ = \Sigma(n\Delta H^\circ)(\text{продукты}) - \Sigma(n\Delta H^\circ)(\text{реагенты}) =$$

$$= (-602) + (-394) - (-1113) = +117 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\circ = \Sigma(nS^\circ)(\text{продукты}) - \Sigma(nS^\circ)(\text{реагенты}) =$$

$$= 27 + 214 - 66 = 175 \text{ Дж/(К · моль)} = 0,175 \text{ кДж/(К · моль)};$$

$$\Delta G_{400}^\circ = +117 - 400 \cdot 0,175 = +47 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{1000}^\circ = +117 - 1000 \cdot 0,175 = -58 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, при $T = 400 \text{ К}$ самопроизвольная реакция разложения MgCO_3 невозможна ($\Delta G^\circ > 0$), а при $T = 1000 \text{ К}$ — возможна ($\Delta G^\circ < 0$).

Следует помнить, что знак ΔG указывает только на возможность протекания реакции, но ничего не говорит о скорости данной реакции, которая зависит от величины энергии активации.

Свободная энергия Гельмгольца (F). Термодинамическая функция состояния системы. Мера устойчивости системы при постоянном объеме и температуре. Определяется уравнением

$$F = U - TS,$$

где U — внутренняя энергия; T — абсолютная температура; S — энтропия.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Первое начало термодинамики, первый закон термодинамики. Теплота, сообщенная системе, расходуется на приращение внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A) против внешних сил. Математическое выражение первого начала термодинамики записывается в виде:

$$Q = \Delta U + A.$$

Первое начало термодинамики — частный случай закона сохранения энергии. Из него следует, что для системы, у которой отсутствует тепловой обмен с окружающей средой, общий запас ее внутренней энергии остается постоянным.

Первое начало термодинамики можно записать и в другом виде:

$$\Delta U = Q - A.$$

Такая запись означает, что в любом процессе увеличение внутренней энергии системы вещества равно количеству сообщенной системе теплоты за вычетом работы, совершенной системой. Запасом внутренней энергии обладает каждая система — будь то вещество или совокупность веществ. Внутренняя энергия складывается из энергии всех видов движения частиц, имеющих в системе (электронов, ядер, нуклонов, атомов, молекул). Первый закон термодинамики позволяет составить энергетический баланс процесса, но не рассматривает вопросов, связанных с возможностью протекания и направлением процессов.

Второе начало термодинамики, второй закон термодинамики. Любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, при котором система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное, т. е. сопровождается увеличением энтропии (S). Иначе говоря, в изолированной системе самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии. При $\Delta S > 0$ процесс термодинамически возможен, при $\Delta S < 0$ самопроизвольное протекание процесса невозможно.

Математически второе начало термодинамики можно выразить в виде:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}.$$

В этом уравнении знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам, знак равенства к обратимым процессам. Второе начало термодинамики позволяет:

- определить, какие из процессов в данной системе при заданных условиях могут протекать самопроизвольно;
- установить предел возможного самопроизвольного протекания процессов;
- определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий процесс протекал в нужном направлении.

Фаза. Гомогенная (однородная) часть гетерогенной (неоднородной) системы или совокупность однородных частей системы, обладающая одинаковым химическим составом и свойствами, отделенная от остальных частей системы поверхностью раздела. На рис. 37 дана трехфазная система: 1-я фаза — ртуть (Hg), 2-я — вода (H_2O) и 3-я — бензол (C_6H_6).

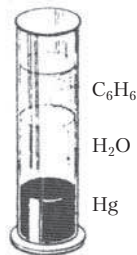


Рис. 37. Трехфазная система: ртуть (Hg), вода (H_2O) и бензол (C_6H_6)

Компоненты. Минимальное число индивидуальных веществ, из которых может быть построена система.

Правило фаз. Зависимость между числом фаз (Φ), числом независимых компонентов (K) равновесной системы и числом степеней свободы (C), выраженная в виде соотношения $\Phi + C = K + 2$. Правило фаз определяет связь между числом внешних и внутренних факторов и количеством существующих фаз. Для химических систем из внешних факторов равновесия наибольшее значение имеют два фактора: давление и температура. Под внутренними факторами равновесия понимается число независимых компонентов системы K . Следовательно, общее число факторов, определяющих фазовое равновесие, равняется сумме внешних и внутренних факторов, т. е. $K + 2$. Число степеней свободы C определяется как разность между максимально возможным числом фаз, равным $K + 2$, и действительно существующим числом фаз в системе: $C = (K + 2) - \Phi$ или $\Phi + C = K + 2$. Правило фаз — основа построения диаграмм состояния.

Диаграмма состояния, фазовая диаграмма. Графическое описание всех возможных фазовых состояний термодинамической системы в системе основных параметров состояния — температуры, давления и состава. На рис. 38 дана диаграмма состояния однокомпонентной системы воды.

Тройная точка. Точка на диаграмме состояния, соответствующая равновесному сосуществованию твердой, жидкой и газообразной фазы вещества (см. рис. 38).

Критическая точка. Точка на диаграмме состояния, характеризующая критическое состояние вещества (см. рис. 38).



Рис. 38. Диаграмма состояния воды

1 — кривая возгонки (сублимации); 2 — кривая кипения; 3 — кривая плавления;
A — тройная точка; K — критическая точка

Критическое состояние. Состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром, т. е. когда плотность пара становится равной плотности жидкости.

Жидкая фаза. Жидкая часть гетерогенной системы; область существования вещества в жидком виде на диаграмме состояния. Одно из возможных состояний термодинамической системы.

Твердая фаза. Твердая часть гетерогенной системы; область существования вещества в твердом виде на диаграмме состояния. Одно из возможных состояний термодинамической системы.

Фазовый переход. Переход вещества из одной фазы в другую. Происходит при испарении, кристаллизации, плавлении и других процессах. Различают фазовый переход первого и второго рода. В первом случае плотность, энтальпия и другие термодинамические функции изменяются скачком, во втором указанные величины непрерывны, а скачок испытывают производные этих функций по давлению и температуре. Примерами фазового перехода первого рода служат все агрегатные превращения, второго — переход ферромагнетика в парамагнетик.

Раздел 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Химическая кинетика

Химическая кинетика. Учение о скоростях и механизмах *химических реакций*. Основными вопросами **химической кинетики** являются: установление факторов, влияющих на *скорость химической реакции*, изучение типа и строения промежуточных соединений (активированных комплексов), определяющих реакционный процесс.

Реакционная способность. Характеристика химической активности вещества, определяющая его возможность вступать в различные химические взаимодействия. Зависит от структуры и электронного строения вещества, его *агрегатного состояния*, природы *продуктов реакции*, условий ее протекания. Определяется также термодинамическими параметрами образующихся в процессе реакции веществ и кинетикой (скоростью) протекания различных стадий *химической реакции*. Употребляя термин **реакционная способность**, следует пояснять, с каких позиций она рассматривается: с термодинамических или с кинетических. Если **реакционная способность** рассматривается с термодинамических позиций, то принято использовать термин «стабильный» и соответственно «нестабильный». Если говорится о **реакционной способности** с позиций кинетики, то используется термин «инертный», «неактивный» и соответственно «лабильный» или «активный».

Активное столкновение химических частиц. Столкновение *химических частиц*, приводящее к осуществлению *химической реакции* между ними.

Энергия активации (E_a). Минимальная энергия, которой должны обладать частицы для осуществления химического взаимодействия. С увеличением температуры доля частиц, обладающих энергией $E \geq E_a$, быстро увеличивается. Распределение частиц по энергиям N_E в системе для двух температур T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$) показано на рис. 39. Доля частиц, обладающих энергией $E \geq E_a$, заштрихована. Увеличение числа частиц с $E \geq E_a$ — главная причина увеличения скорости химической реакции при повышении температуры.

Активированный комплекс (АК), активный комплекс. Промежуточный комплекс, образующийся на начальной стадии взаимодей-

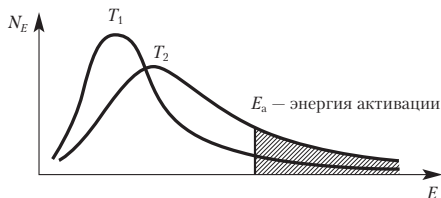


Рис. 39. Распределение частиц по энергиям N_E в системе для двух температур T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$)

ствия активных химических частиц вещества; характеризуется нестабильностью. Образование АК можно представить схемой (рис. 40). Расчеты показывают, что протекание реакции через образование АК энергетически выгоднее, чем возникновение новых химических связей после полной диссоциации исходных компонентов.

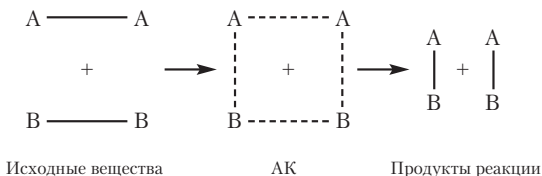
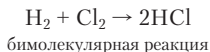
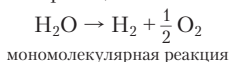


Рис. 40. Схема образования активированного комплекса

Молекулярность реакции. Число *молекулярных частиц*, участвующих в элементарном акте реакции:



Молекулярность реакции представляет собой молекулярно-кинетическую характеристику системы.

Скорость химической реакции, скорость реакции. Число элементарных актов взаимодействия за единицу времени в единице объема или на единице поверхности системы. Скорость химической реакции определяют по изменению количества одного из *реагирующих веществ* или *продуктов реакции* за единицу времени, в единице объема системы

$$v = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta t},$$

где v — скорость реакции, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$ или $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$; V — объем системы, м^3 или л; Δn — изменение количества вещества, моль; Δt — промежуток времени, с.

Отношение количества вещества (n) к объему системы (V) называется молярной концентрацией (c). Так как $\frac{n}{V} = c$, то

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

где $v_{\text{ср}}$ — средняя скорость реакции.

Определяемая таким образом скорость является *средней скоростью* реакции в данном интервале времени в гомогенной системе (гомогенной среде) при постоянном объеме данной системы.

Среднюю скорость можно определить как отношение изменения молярной концентрации реагента к промежутку времени, за который произошло это изменение.

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right],$$

где c_1 — концентрация вещества в момент времени t_1 ; c_2 — концентрация вещества в момент времени t_2 ($t_2 > t_1$).

Скорость реакции всегда положительна, Δc (изменение концентрации) имеет положительный знак для продуктов и отрицательный для реагентов (рис. 41).

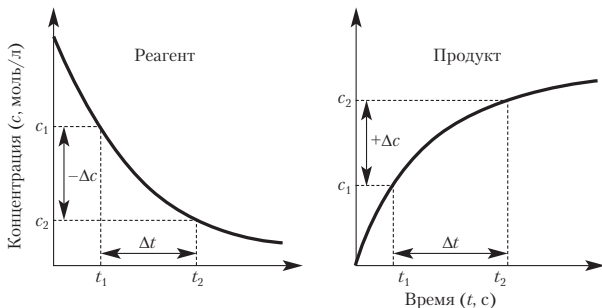


Рис. 41. Изменение концентрации реагента и продукта в ходе реакции

Если реакция происходит между веществами, находящимися в различном агрегатном состоянии, т.е. в гетерогенной системе, то в этом случае скорость химической реакции будет:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right],$$

где Δn — изменение числа молей одного из исходных веществ (знак минус) или одного из продуктов реакции (знак плюс); S — площадь раздела фаз.

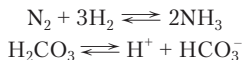
По мере взаимодействия веществ концентрации непрерывно меняются, меняется и скорость химической реакции. В химической кинетике пользуются понятием истинной или мгновенной скорости, т.е. изменением концентрации вещества за бесконечно малый промежуток времени. Мгновенная скорость ($v_{\text{мгн}}$) — это скорость реакции в данный момент времени:

$$v_{\text{мгн}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt},$$

в конечном итоге выражается производной концентрации вещества во времени.

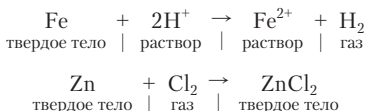
Скорость химической реакции зависит от многих факторов: от природы и концентрации реагирующих веществ, от температуры, давления (в реакциях с участием газов), от присутствия катализаторов и ингибиторов, от поверхности реагирующих веществ (для веществ в твердом состоянии), степени дисперсности веществ и других.

Гомогенная система. Однородная система, состоящая из реагирующих веществ, не разделенных поверхностями раздела, т.е. находящихся в одной фазе. Гомогенная система составляет единое целое. Например,

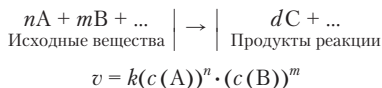


Свойства **гомогенной системы** во всех ее частях одинаковы.

Гетерогенная система. Система, состоящая из реагирующих веществ, разделенных поверхностями раздела, т.е. находящихся в разных фазах, например:



Закон действующих масс¹. *Скорость химической реакции в каждый момент времени при постоянной температуре в гомогенной среде пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов:*



здесь $c(A)$ — концентрация вещества А; $c(B)$ — концентрация вещества В; k — коэффициент пропорциональности, который называется *константой скорости реакции*; n, m — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Часто для простоты используют и такую запись:

$$v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m.$$

Из кинетического уравнения видно, что

$$k = \frac{v}{(c(A))^n \cdot (c(B))^m}.$$

Константа скорости реакции k численно равна скорости v при концентрациях реагентов, равных единице: $c(A) = c(B) = 1$ моль/л.

Зависимость между концентрацией реагирующих веществ и скоростью реакции объясняется пропорциональностью числа активных столкновений химических частиц от концентрации реагентов.

Константа скорости реакции зависит от температуры, природы реагентов и катализатора, но не зависит от концентраций реагентов. Различные реакции сравнивают между собой по величинам констант скоростей.

Температурный коэффициент скорости (γ). Коэффициент в уравнении Вант-Гоффа, связывающий скорости реакции v_1 и v_2 при температуре T_1 и T_2 :

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (T_2 > T_1),$$

где v_{T_1} — скорость реакции при температуре T_1 ; v_{T_2} — скорость реакции при температуре T_2 ; γ — температурный коэффициент реакции.

¹ Закон действующих масс в 1867 г. открыли норвежские ученые: математик и физико-химик К. М. Гульдберг и химик П. Вааге.

Температурный коэффициент реакции показывает, во сколько раз изменяется скорость данной реакции при изменении температуры на 10°C . Установлено, что при повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2–4 раза, т. е. γ принимает значения от 2 до 4. Например, при увеличении температуры на 30°C скорость реакции при $\gamma = 3$ возрастет в 3^3 , т. е. в 27 раз.

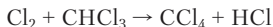
Стадия реакции. Определенная ступень, этап протекания химической реакции (химического процесса), имеющая свои отличительные особенности. Например, в реакции образования CO_2 можно выделить две стадии:



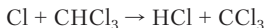
Элементарная реакция, стадия. Химический процесс, протекающий в одну стадию.

Порядок реакции. Сумма показателей степеней при концентрациях веществ в уравнении для скорости химической реакции. Например, для реакции $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C}$ скорость реакции запишется $v = k(c(\text{A}))^a \cdot (c(\text{B}))^b$, а порядок реакции будет равен сумме $(a + b)$.

Лимитирующая стадия реакции. Самая медленная стадия химической реакции, протекающая через ряд последовательных элементарных стадий от реагентов к продуктам. Например, для реакции



последовательность элементарных стадий можно представить в следующем виде:



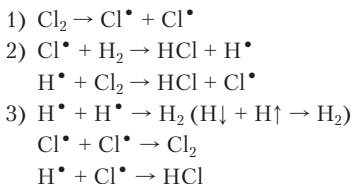
Самой медленной из приведенных стадий будет вторая, которая и определяет скорость всей реакции по уравнению

$$v = k_c(\text{Cl}) \cdot c(\text{CHCl}_3)$$

Роль самой медленной стадии реакции в определении скорости химического процесса можно сравнить с движением множества автомобилей через тоннель, в котором скорость всего потока определяется скоростью машин, идущих с наименьшей скоростью.

Цепная реакция. Химическая или ядерная реакция, в которой появление активной частицы (свободного радикала — в химической,

нейтрона — в ядерной реакции) вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул или ядер. В цепной реакции можно выделить несколько стадий: стадия *зарождения цепи*; стадия *развития цепи*; стадия *обрыва цепи*. Схема химической цепной реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ по стадиям представлена ниже:



Одна активная частица Cl^\bullet , образовавшаяся при взаимодействии с фотоном, может дать 1 000 000 химических актов. По механизму **цепной реакции** развиваются многие процессы горения, взрыва, окисления, *фотохимические реакции*, в частности образование озона в атмосфере. Цепные реакции лежат в основе некоторых биологических процессов, порождаемых лучевым поражением. Схема **цепной реакции** приведена на рис. 42.

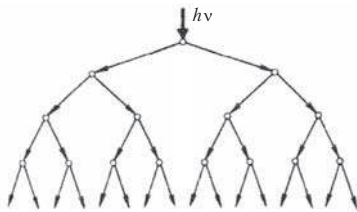


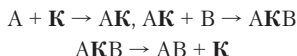
Рис. 42. Схема цепной реакции

5.2. Катализ

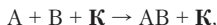
Катализ. Изменение скорости химической реакции под действием веществ, называемых **катализаторами**. Различают *гомогенный*, *гетерогенный*, *кислотно-основный* катализ.

Катализатор. Вещество, изменяющее скорость химической реакции, способное принимать участие в образовании промежуточных продуктов, но остающееся после окончания реакции в химически не-

измененном виде и в том же количестве. Например, в системе из двух исходных компонентов А и В действие катализатора (К) можно изобразить схемой:



В итоге:



где АК и АKB — промежуточные продукты.

Каталитическая активность. Величина, характеризующая изменение скорости реакции при введении в химическую систему катализатора. Наиболее точная мера **каталитической активности** — **константа скорости химической реакции**.

Механизм действия катализатора — изменение энергии активации химической реакции (рис. 43).

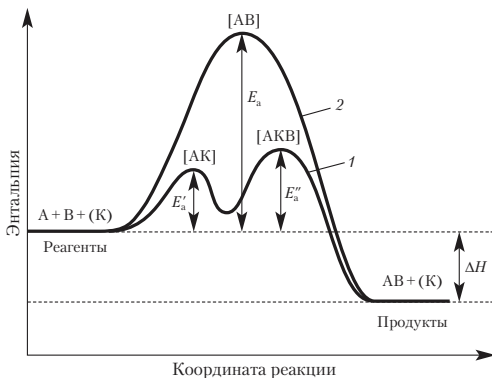
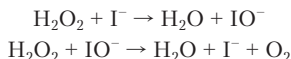
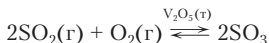


Рис. 43. Изменение энтальпии системы для каталитической (1) и некаталитической (2) реакций

Гомогенный катализ. Химический процесс, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе. Например, разложение пероксида (перекиси водорода) в присутствии ионов йода:



Гетерогенный катализ. *Химический процесс, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах.* При гетерогенном катализе реакция протекает на границе раздела фаз, а катализатор обычно является твердым телом ($K = Pt, Pd, Al_2O_3, V_2O_5$). Например:



Активные центры катализатора. Поверхностные химические частицы и функциональные группы катализатора, способные адсорбировать химические вещества. Как правило, составляют небольшую долю поверхности катализатора. Проявляются при *гетерогенном катализе*.

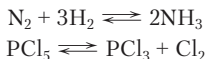
Кислотно-основный катализ. *Химическая реакция*, в которой роль катализатора выполняют кислоты и основания.

Каталитические яды. *Химические вещества*, частично или полностью подавляющие активность катализаторов. Как правило, к ним относятся вещества, «отравляющие» катализатор даже при незначительном содержании их в сырье. Действие **каталитических ядов** заключается в *хемосорбции* их на активных центрах катализатора. Отравление катализатора обратимо. Он может быть восстановлен обработкой другими веществами. Действие каталитических ядов специфично для определенного катализатора.

5.3. Химическое равновесие

Равновесные реакции, обратимые реакции. Химический процесс, характеризующийся протеканием прямой и обратной реакций с одинаковыми скоростями при постоянных термодинамических условиях. На рис. 44 показано изменение концентраций реагентов в химической системе во времени при $T = 720\text{ K}$.

В **обратимых химических реакциях** исходные вещества образуют продукты реакции, которые могут распадаться или взаимодействовать между собой, снова образуя исходные вещества. В уравнениях **обратимых химических реакций** вместо знака равенства ставят две противоположно направленные стрелки. Например:



Обратимые химические реакции протекают не до конца.

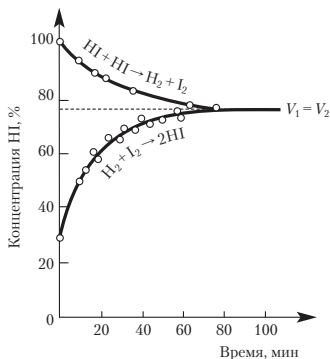
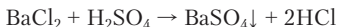
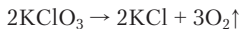


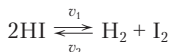
Рис. 44. Ход реакции образования и распада HI при 720 К

Необратимые реакции, неравновесные реакции. Химические процессы, протекающие в одном направлении практически до полного расходования исходных веществ:



Стрелками указывают удаление продуктов из сферы реакции (\uparrow — вверх — в виде газов, \downarrow — вниз — выпадение осадка).

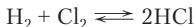
Химическое равновесие. Состояние химической системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Химическое равновесие является динамическим, так как в состоянии равновесия прямая (v_1) и обратная (v_2) реакции не прекращаются, а продолжают идти с равными скоростями:



Равновесная концентрация. Концентрация реагента или продукта реакции в состоянии химического равновесия. В состоянии динамического равновесия равновесные концентрации при неизменных термодинамических условиях постоянны.

Константа химического равновесия. Постоянная для данной температуры и давления величина, характеризующая равновесие

в химической системе. Численно равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции. Рассмотрим простую реакцию:



Используя закон действующих масс, запишем выражение для скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций:

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{Cl}_2], \quad v_2 = k_2 [\text{HCl}]^2$$

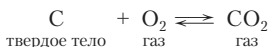
При равновесии $v_1 = v_2$, следовательно:

$$k_1 [\text{H}_2] [\text{Cl}_2] = k_2 [\text{HCl}]^2$$

Поскольку константы скорости k_1 и k_2 при данных температуре и давлении не меняются, то и их отношение также будет постоянной величиной, называемой **константой химического равновесия (K)**:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2] [\text{Cl}_2]}$$

Гетерогенное равновесие. Равновесие в химической системе, в которой реагирующие вещества находятся в разных фазах, например:



В этом случае *константа равновесия* в окончательном виде запишется следующим образом:

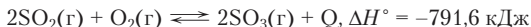
$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{C}] [\text{O}_2]} \rightarrow K' \cdot \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]},$$

так как $[\text{C}]$ для данной системы практически не влияет на скорость реакций.

Смещение равновесия, сдвиг равновесия. Смещение химического равновесия при изменении внешних условий. Качественно оценивается на основе *принципа Ле-Шателье*.

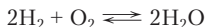
Принцип Ле-Шателье. Если на равновесную химическую систему оказывается внешнее воздействие за счет изменения температуры, давления или концентрации, то равновесие в системе смещается в сторону протекания процессов, которые уменьшают вышеуказанные воздействия (если такое смещение возможно).

1. Влияние **повышения температуры (T)** на равновесную реакцию состоит в смещении равновесия в сторону протекания **эндотермической реакции**, а при **понижении температуры** — в сторону протекания **экзотермической реакции**. Например:



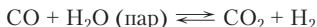
При увеличении T равновесие реакции смещается влево; при уменьшении T равновесие реакции смещается вправо.

2. Для реакции с участием газообразных веществ **повышение давления** приводит к увеличению числа молекул в единице объема. Следовательно, в этом случае равновесие сместится в сторону уменьшения числа молекул, т. е. в сторону реакции, протекающей с образованием газообразных веществ, занимающих меньший объем. Например:

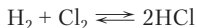


Смещение равновесия: **вправо** — при **повышении давления**, **влево** — при **понижении давления**.

3. Влияние **концентрации веществ** на равновесную систему. **Увеличение концентрации веществ смещает равновесие в сторону их распада, а уменьшение — в сторону их образования**. Например:



При увеличении концентрации CO и H_2O равновесие реакции сдвигается вправо, а при уменьшении концентрации этих компонентов — влево. Бывают ситуации, когда при внешнем воздействии на систему смещения равновесия не наблюдается. Например:



Для этой реакции объемы исходных веществ и продуктов реакции равны. Поэтому изменение давления для данной системы не вызовет смещения равновесия.

Введение в систему катализатора, как правило, не вызывает смещения равновесия, так как катализатор обычно изменяет скорость прямой и обратной реакций в одинаковое число раз.

Принцип Ле-Шателье справедлив и для условно равновесных природных систем, в том числе *экологических*. Для биосферы действие указанного принципа обеспечивает сохранение ее устойчивости и стабильности. Однако в последнее время наблюдается все больше примеров нарушения данного принципа. Одним из подтверждений этого является усиление процессов опустынивания на нашей планете.

Р а з д е л 6. РАСТВОРЫ

6.1. Растворы. Общая характеристика

Дисперсные системы. Системы, в которых одно или несколько веществ в виде мелких частиц распределены в другом веществе. 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**.

Степень дисперсности. *Количественная характеристика дисперсности* (раздробленности) вещества (D), 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 можно классифицировать по степени их дисперсности и устойчивости (табл. 6), а также по типу агрегатного состояния, так как и дисперсная фаза, и дисперсионная среда могут быть газообразными, жидкими или твердыми (табл. 7).

Таблица 6

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)	$\sim 10^{-7} \dots 10^{-9}$	Довольно устойчивы, микрогетерогенны
Молекулярно-дисперсные (истинные растворы)	$\sim 10^{-9} \dots 10^{-10}$	Весьма устойчивы, гомогенны

Из табл. 6 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 7

Дисперсные системы по агрегатному состоянию

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

Грубодисперсные системы. Разновидность *дисперсных систем*, в которых размеры частиц дисперсной фазы составляют $10^{-5} - 10^{-7}$ м. Грубодисперсные системы — неустойчивы, гетерогенны. Примером грубодисперсных систем могут служить суспензии, взвеси.

Коагуляция. Процесс слипания дисперсных частиц, приводящий к выпадению их в осадок.

Коллоидные растворы. Разновидность *дисперсных систем*, содержащих частицы, средний поперечник которых лежит в пределах $10^{-7} - 10^{-9}$ м. Коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. При определенных условиях распадаются с образованием взвесей.

Коллоидная частица. Система, состоящая из ядра, образованного ассоциированными молекулами (например, $n\text{AgI}$, $n\text{Sb}_2\text{S}_3$, $n\text{Fe}(\text{OH})_3$), внутренней сферы, образованной адсорбированными одноименными ионами на поверхности ядра, противоионами, частично компенсирующими заряд адсорбированных ионов, и сольватированными молекулами растворителя (рис. 45).

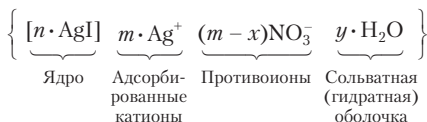


Рис. 45. Пример коллоидной частицы

Лиофильные коллоидные растворы. Растворы, в которых коллоидные частицы активно взаимодействуют с растворителем и при коагуляции содержат большое количество молекул растворителя.

Лиофобные коллоидные растворы. Растворы, в которых дисперсная фаза не способна сама по себе взаимодействовать с дисперсионной средой и коагулирует с малым содержанием молекул растворителя.

Мицелла. Система, состоящая из коллоидной частицы и противоположно заряженных ионов. На рис. 46 представлена схема строения мицеллы гидроксида железа (III), где m — число молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (обычно 400–600), δ — адсорбционный слой противоионов, относительно прочно связанных с коллоидной частицей, Q — диффузный слой противоионов. Совокупность ядра, слоя положительно заряженных ионов железа и адсорбционного слоя составляют гранулу.

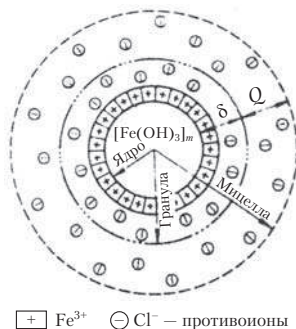


Рис. 46. Схема строения мицеллы гидроксида железа (III)

Гели. Дисперсные системы, обладающие некоторыми свойствами твердых тел в силу особенностей своего внутреннего строения. 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 лиофильных коллоидных растворов. Например, коллоиды кремниевой кислоты образуют гели с большим количеством воды. Высушенные гели этой кислоты, называемые силикагелем, являются хорошим адсорбентом.

Растворы. Однородные (гомогенные) физико-химические системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов

и продуктов их взаимодействия, не разделяющиеся на составные части со временем. Состоят из *растворителя и растворенного вещества*. Могут быть *газообразными* (воздух), *жидкими* (растворы солей в воде), *твердыми* (сплавы металлов). В зависимости от количества растворенного вещества и внешних условий растворы могут быть *концентрированными, разбавленными, насыщенными, ненасыщенными, пересыщенными*. 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. *Физико-химический процесс образования раствора*, завершающийся равномерным распределением частиц одного вещества между частицами другого и сопровождающийся тепловыми эффектами.

Растворенное вещество. Компонент раствора, обычно содержится в нем в меньшем количестве по сравнению с растворителем.

Растворитель. *Неорганическое или органическое соединение* или смесь, способные растворять различные вещества, образуя с ними растворы. Растворители являются средой, в которой распределяются *растворенные* вещества. Обычно растворителем является компонент, который находится при данных условиях в том же агрегатном состоянии, что и раствор. 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.

Растворимость. *Способность вещества растворяться в том или ином растворителе с образованием однородной системы*. 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 3). 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 > 10 г вещества;

б) *малорастворимое вещество* М — в 100 г воды растворяется < 1 г вещества;

в) *практически нерастворимое вещество* Н — в 100 г воды растворяется $< 0,001$ г вещества.

Следует различать понятия *хорошо растворимые вещества* и *сильные электролиты*. Например, растворимость уксусной кислоты в воде неограниченная, однако она относится к *слабым электролитам*. С другой стороны, растворимость BaSO_4 составляет при 20°C менее 1 мг в 100 г воды, однако это соединение относится к сильным электролитам, поскольку весь BaSO_4 , перешедший в раствор, распадается на ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

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 насыщенного раствора можно перейти к насыщенному.

Закон Генри. Масса растворенного при постоянной температуре газа прямо пропорциональна его давлению:

$$c = kP,$$

где c — массовая концентрация газа; P — давление газа; k — постоянная, называемая *константой Генри*.

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 SO_3 , CO_2 . Рас-

творение 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 H_2O). 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*.

Закон Генри—Дальтона. При растворении в жидкости смеси газов каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному (собственному) давлению P . Общее давление газов равно сумме всех парциальных давлений:

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

Истинные растворы. Растворы, в которых степень «дробления» вещества дисперсной фазы соответствует размерам ионов или молекул ($\sim 10^{-9} - 10^{-10}$ м).

Идеальный раствор. Раствор, в котором 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. К идеальным растворам можно также отнести растворы, у которых энергия взаимодействия между всеми компонентами одинакова.

Закон Рауля. *Понижение давления насыщенного пара растворителя над поверхностью идеального раствора пропорционально мольной доле растворенного вещества:*

$$\Delta P = P^\circ - P = P^\circ N, \quad N = \frac{n^1}{n + n^1},$$

где P° и P — давление насыщенного пара над чистым растворителем (P°) и раствором (P); N — мольная доля растворенного вещества; n^1 и n — количество растворенного вещества и растворителя.

Часто закон Рауля записывают в виде

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = N,$$

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

Согласно закону Рауля величина ΔP зависит от свойств (природы) растворителя и молярной 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. *Величина повышения температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества в 1 кг растворителя, называется **эбулиоскопической константой (E)** данного растворителя.*

Таким образом, $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot t$, где t — **моляльная концентрация** растворенного вещества, равная количеству молей растворенного вещества на 1 кг растворителя. Для разбавленных водных растворов можно вместо моляльной использовать молярную концентрацию. Измеряя повышение температуры кипения раствора, можно определять молярные массы растворенных веществ (**эбулиоскопический метод**).

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.

*Величина понижения температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества в 1 кг растворителя, называется **криоскопической константой (K)** данного растворителя.*

Таким образом, $\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot t$, где t — моляльная концентрация растворенного вещества.

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

Эбулиоскопия. Метод изучения свойств жидких растворов на основе измерения повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

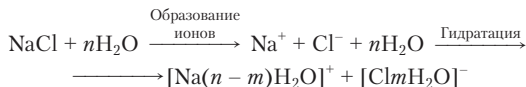
Криоскопия. Метод изучения свойств жидких растворов на основе измерения понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Теплота растворения (ΔH_p), интегральная теплота растворения. *Тепловой эффект растворения одного моля вещества при постоянном давлении в определенном количестве растворителя* (как правило, бесконечно 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).

Сольватация. Процесс присоединения молекул растворителя к ионам и молекулам растворенного вещества. Если присоединяются молекулы воды, то такой процесс называется **гидратацией**.

Теплота сольватации (ΔH_c). Энергия, выделенная за счет образования новых связей между одним моль частиц *растворенного вещества* и растворителя при постоянном давлении. Составная часть *теплоты растворения*. *Теплота гидратации* — частный случай теплоты сольватации. См. теплота гидратации.

Гидратация. Процесс присоединения молекул воды к *химическим частицам* другого вещества (молекулам, ионам, атомам). При гидратации молекулы воды не распадаются на ионы. Гидратация обусловлена **межмолекулярным взаимодействием** и образованием связей по донорно-акцепторному механизму. Например,



Теплота гидратации (ΔH_c), теплота сольватации. Энергия, выделенная за счет образования новых связей между одним моль частиц *растворенного вещества* и водой при постоянном давлении. Частный случай *теплоты сольватации*.

Реакция раствора. Понятие, характеризующее соотношение ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах солей, кислот, оснований, природных водах. Реакция раствора может быть *кислой, нейтральной, щелочной*.

Кислотность. Характеристика раствора или среды, определяемая концентрацией ионов водорода H^+ .

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

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

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

Кислая среда. Среда, в которой концентрация ионов водорода H^+ больше, чем концентрация гидроксид-ионов OH^- : $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, т. е. в кислой среде $pH < 7$. Кислая среда относится к *агрессивным средам*.

Щелочная среда. Водные растворы, для которых концентрация гидроксид-ионов больше концентрации ионов водорода: $[OH^-] > [H^+]$, $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, т. е. в щелочной среде $pH > 7$. Щелочную среду имеют растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, например Na_2CO_3 , K_2S .

Индикаторы. Вещества, изменяющие свою окраску в присутствии определенных химических соединений при изменении рН раствора. Индикаторы позволяют следить за составом среды или за протеканием химических реакций. 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 *щелочной среды*.

Разбавленные растворы. Растворы с низким содержанием растворенного вещества, при котором его частицы не взаимодействуют друг с другом. Дальнейшее разбавление таких растворов практически не вызывает дополнительного теплового эффекта, определяемого теплотой растворения (ΔH). Для примера в табл. 8 приведены величины ΔH для раствора HCl в воде. Из данных таблицы следует, что разбавленными растворами в этом случае можно считать растворы с соотношением $HCl: H_2O$, равным 1 : 50000 и далее. Часто разбавленные растворы обозначаются символом *aq*, в нашем примере $HCl \cdot aq$.

Осмоз. Односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану), отделяющую раствор от чистого растворителя или раствора меньшей концентрации. Характеризуется

Таблица 8

Теплоты растворения HCl в воде, ΔH , кДж/моль

Мольное соотношение HCl : H ₂ O	$-\Delta H$, кДж/моль
1 : 1	26,23
1 : 10	69,49
1 : 100	73,85
1 : 1000	74,68
1 : 10 000	74,99
1 : 50 000	75,08

осмотическим давлением, которое приложено к мембране со стороны раствора в системе *раствор — мембрана — растворитель*. Если к такой системе приложить внешнее давление, больше осмотического, то растворитель (вода) будет продавливаться через мембрану из раствора в объем чистого растворителя, оставляя за мембраной *растворенные вещества*. Такой метод позволяет очистить воду от растворенных в ней веществ неорганического происхождения на 92—97%, органического — на 95—97% и от коллоидных примесей более чем на 90% (см. рис. 47).

**Рис. 47.** Очистка воды при помощи осмоса

Осмотическое давление. Давление, возникающее в системе *раствор — полупроницаемая для молекул растворителя мембрана — чистый растворитель*. 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 $P_{\text{осм}}$ и концентрацией растворенного вещества существует зависимость:

$$P_{\text{осм}} V = nRT,$$

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

Произведя несложные расчеты, можно прийти к следующему соотношению:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{M} RT,$$

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

6.2. Растворы электролитов

Электролиты. Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам относятся кислоты, основания, соли. Характеризуются *степенью электролитической диссоциации*, по величине которой подразделяются на сильные и слабые.

Неэлектролиты. Вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрического тока. Неэлектролитами является большинство органических соединений.

Электролитическая диссоциация. *Распад электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя* (в частности, полярных молекул воды). Схема электролитической диссоциации показана на рис. 48.

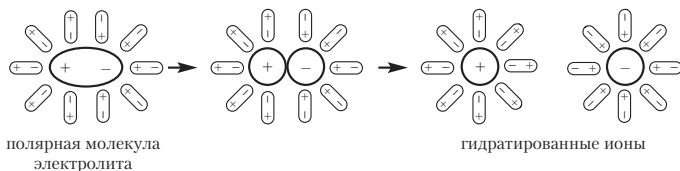
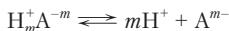


Рис. 48. Схема электролитической диссоциации полярной молекулы электролита

Ион. 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, отрицательно заряженный — анионом, например: K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ — катионы, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- — анионы. В растворах ионы образуются в результате электролитической диссоциации и обуславливают свойства электролитов.

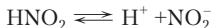
Диссоциация электролитов

Кислоты

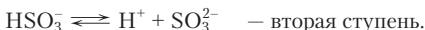


Кислоты — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы водорода и отрицательные ионы кислотных остатков.

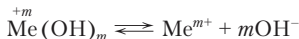
Например,



Многоосновные кислоты диссоциируют по отдельным ступеням (ступенчато):



Основания

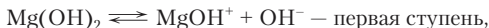


Основания — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов и отрицательные ионы гидроксогрупп (гидроксид-ионы).

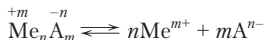
Например,



Основания, в которых несколько гидроксогрупп, диссоциируют ступенчато:

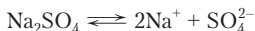


Соли



Средние (нормальные) соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы).

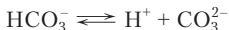
Как правило, средние соли диссоциируют не ступенчато, а сразу:



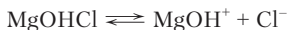
Кислые соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы):



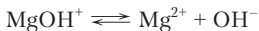
В свою очередь кислотные остатки далее могут диссоциировать по схеме:



Основные соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы основных остатков (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы):



Для основных солей также возможна вторая ступень диссоциации, которая является второй ступенью диссоциации основания:

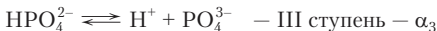


Практически диссоциация кислых и основных солей идет только по первой ступени.

Степень электролитической диссоциации (α). Отношение числа молекул, распавшихся на ионы ($N_{\text{дисс}}$), к общему числу растворенных молекул электролита ($N_{\text{общ}}$):

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\%.$$

Обычно α выражается в долях единицы или в процентах. По степени электролитической диссоциации электролиты подразделяют на сильные и слабые. Однако по величине α сделать такое разделение затруднительно. Процесс *электролитической диссоциации* удобнее характеризовать с помощью *константы электролитической диссоциации*. 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: $\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$.

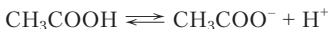
Константа электролитической диссоциации, константа диссоциации, константа ионизации. Константа *химического равновесия*, характеризующая процесс *электролитической диссоциации*. Например, для процесса диссоциации электролита:



константа диссоциации, согласно закону действующих масс, равна

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

Например, для CH_3COOH :



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (при } 25^\circ \text{ C)}$$

Как и степень диссоциации, константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но, в отличие от степени диссоциации, константа диссоциации не зависит от концентрации раствора (для разбавленных растворов), поэтому константа диссоциации является более универсальной характеристикой электролита, чем степень диссоциации (приложение 4).

Изотонический коэффициент (i). Поправочный коэффициент, показывающий увеличение числа частиц в *растворах электролитов* по сравнению с растворами *неэлектролитов* той же концентрации. Для растворов электролитов $i > 1$, для растворов неэлектролитов $i = 1$. По сути i есть отношение суммы ионов и числа недиссоциированных молекул вещества к общему числу молекул растворенного вещества-электролита.

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

Слабые электролиты. 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.

Ионное произведение воды ($K_{\text{в}}$)¹. Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов, образующихся в результате диссоциации воды. Вода, являясь слабым электролитом, в очень незначительной мере диссоциирует на ионы:



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

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

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

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Для 1 л чистой воды $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,6$ моль/л. По экспериментальным данным K для воды при 25 °С равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Используя эти данные, получаем:

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

Следовательно, в 1 л чистой воды содержится 10^{-7} моль ионов H^+ и 10^{-7} моль ионов OH^- . Произведение их концентраций получило название «ионное произведение воды» и обозначается $K_{\text{в}}$:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

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.

¹ В учебной литературе можно встретить и другие обозначения: $K_{\text{в}}$ и $K_{\text{H}_2\text{O}}$.

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 $K_w \sim 10^{-12}$.

Водородный показатель (pH). Величина, характеризующая концентрацию ионов водорода в растворе. Численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:

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

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

Показатель pH характеризует соотношение числа ионов H^+ и OH^- в растворе:

$pH = 7$, $[H^+] = [OH^-]$ — нейтральная среда;

$pH < 7$, $[H^+] > [OH^-]$ — кислая среда;

$pH > 7$, $[H^+] < [OH^-]$ — щелочная среда.

Наглядное представление о среде, величинах pH и концентрации водородных ионов дает схема, представленная на рис. 49.



Рис. 49. Концентрация водородных ионов и величины pH для растворов

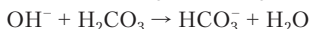
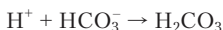
Для более концентрированных растворов величина pH может иметь и другие значения, например: $-1([H^+] = 10^1)$; $15([H^+] = 10^{-15})$ и т. д. Значения водородного показателя для некоторых растворов приведены в табл. 9 на стр. 116.

Буферные растворы. Растворы, поддерживающие определенное значение водородного показателя, окислительно-восстановительного потенциала или других характеристик водной среды. В качестве буферных 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:

Таблица 9

Значения водородного показателя (pH) для некоторых растворов

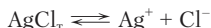
Раствор	pH	Раствор	pH
HCl (37%)	-1,1	Молоко	6,9
HCl (1M)	0	H ₂ O (дистиллированная)	7,0
Сок желудочный	1,4	Слюна человека	7,3
Сок лимонный	2,1	Кровь	7,4
Сок апельсиновый	2,8	Мыло	8,4
Сухое вино	3,5	H ₂ O (морская)	8,8
Помидоры	4,3	Стиральный порошок	10,9
Кофе черный	5,0	Аммиак бытовой	11,9
Моча	6,0	NaOH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



Продукты этих реакций становятся частью *буферной системы* поддержания постоянного значения водородного показателя крови человека.

Буферная система. Система на основе *буферных растворов*. Поддерживает на нужном уровне значение *водородного показателя*.

Произведение растворимости (ПР). *Константа равновесия* процесса диссоциации малорастворимого вещества в его насыщенном растворе. Например, при растворении AgCl в насыщенном растворе устанавливается гетерогенное равновесие:



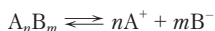
Константа равновесия этого процесса определяется только произведением концентраций ионов Ag^+ и Cl^- :

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

Произведение концентраций ионов такого малорастворимого вещества в его насыщенном растворе при данной температуре является постоянной величиной и называется произведением растворимости (ПР):

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

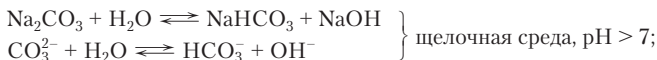
В общем виде для реакции



$$\text{ПР}_{\text{A}_n\text{B}_m} = [\text{A}^+]^n \cdot [\text{B}^-]^m$$

6.3. Гидролиз

Гидролиз. Обменное взаимодействие между веществом и водой; разновидность *ионных реакций*. 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, как правило, сопровождается изменением pH среды. Гидролиз качественно характеризуется **константой и степенью гидролиза**, например:



В приведенных 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 pH среды в этом случае меняется незначительно:



Если же соль образована сильным основанием и сильной кислотой (NaCl , K_2SO_4), гидролиз не происходит, поскольку в системе имеется лишь один слабый электролит — H_2O , поэтому возможность связывания ионов H^+ или OH^- отсутствует. В табл. 10 представлены разные случаи гидролиза солей.

Таблица 10

Разные случаи гидролиза солей

Природа соли		Продукты реакции гидролиза	Реакция среды (pH)
Основание	Кислота		
Сильное	Сильная	Гидролиз практически не идет	Нейтральная (pH = 7)
	Слабая	Сильное основание + кислая соль (или слабая одноосновная кислота)	Щелочная (pH > 7)

Природа соли		Продукты реакции гидролиза	Реакция среды (pH)
Основание	Кислота		
Слабое	Сильная	Сильная кислота + основная соль (или слабое основание NH_4OH)	Кислая ($\text{pH} < 7$)
	Слабая	Основная соль (или слабое основание NH_4OH) + слабая кислота	Зависит от сравнительной силы кислоты и основания, обычно $\text{pH} \sim 7$
Слабое, многовалентных металлов	Слабая летучая	Гидролиз идет до конца: слабое основание + слабая летучая кислота	Некоторые продукты уходят из сферы реакции, $\text{pH} \sim 7$

Понятие гидролиза применимо не только к солям. В водных растворах взаимодействие многозарядных катионов с молекулами воды может приводить не только к их гидратации, но в некоторых случаях и к процессу, адекватному гидролизу. Например, взаимодействие катиона Me^{n+} с водой можно представить как гидролиз, заключающийся в частичном отщеплении протона от гидратированного иона по схеме:



На рис. 50 дана схема для конкретного гидратированного иона алюминия.

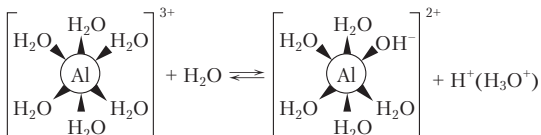


Рис. 50. Схема гидратированного иона алюминия

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.

Степень гидролиза (h). Отношение числа гидролизированных молекул ($N_{\text{гидр}}$) к общему числу растворенных молекул ($N_{\text{общ}}$):

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

Выражается в долях единицы или процентах. Степень гидролиза зависит от константы гидролиза ($K_{\text{гидр}}$) и концентрации соли ($c_{\text{соли}}$): $h \sim \sqrt{K_{\text{гидр}}/c_{\text{соли}}}$. При разбавлении раствора степень гидролиза увеличивается.

Константа гидролиза — количественная характеристика гидролиза; постоянная величина, являющаяся отношением констант диссоциации воды ($K_{\text{в}}$) и *слабой кислоты* ($K_{\text{НА}}$), или воды и *слабого основания* ($K_{\text{МеОН}}$), или воды и произведения констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания ($K_{\text{НА}} \cdot K_{\text{МеОН}}$):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{НА}}}; \quad K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{МеОН}}}; \quad K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{НА}} \cdot K_{\text{МеОН}}}$$

Например, молекулярное уравнение гидролиза NaCH_3COO имеет вид:



Ионно-молекулярное уравнение:



Константы равновесия в этом 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

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

Концентрация воды в разбавленных растворах изменяется незначительно, и ее можно считать постоянной величиной.

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

Заменяя $[\text{OH}^-] = K_{\text{в}}/[\text{H}^+]$ или умножив числитель и знаменатель константы гидролиза на $[\text{H}^+]$, получаем:

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

где $K_{\text{НА}}$ — константа диссоциации слабой кислоты:

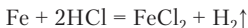
$$\frac{1}{K_{\text{НА}}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]}$$

Влияние гидролиза. Изменение свойств среды за счет продуктов гидролиза, обеспечивающих возможность протекания химических процессов. Например, в реальных условиях многие металлические изделия, контактируя с растворами солей, могут подвергаться разрушению в результате взаимодействия с продуктами гидролиза. Примеры таких взаимодействий приведены ниже:

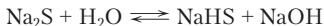
1. $\text{Fe} + \text{раствор } \text{ZnCl}_2$. Водный раствор имеет кислую реакцию за счет гидролиза:



Железо, контактируя с таким раствором, взаимодействует с кислотой по реакции



2. $\text{Al} + \text{раствор } \text{Na}_2\text{S}$. Сульфид натрия в воде подвергается гидролизу:



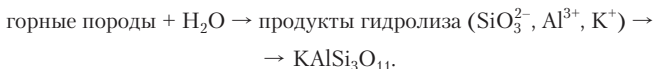
Щелочная среда этого раствора обуславливает последующее разрушение алюминия (с учетом оксида на поверхности):



В конечном итоге:



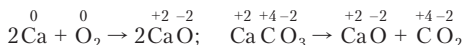
Вот почему алюминиевую посуду рекомендуется использовать только для кипячения молока и воды, имеющих нейтральную реакцию. Гидролиз играет большую роль в жизнедеятельности организмов. При гидролизе минералов происходят важные изменения в составе земной коры. Например, в результате гидролиза горных пород вулканического происхождения в раствор переходят в гидролизованном виде кремнезем (SiO_2) и глинозем (Al_2O_3), которые, взаимодействуя друг с другом, образуют различного вида глины по схеме:



Раздел 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

7.1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях

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. Например:*



В первой реакции изменяются степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, во второй - нет, поэтому только первая из приведенных реакций относится к ОВР.

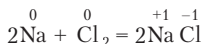
Во многих учебных и учебно-методических изданиях численное значение степени окисления ставят не только над знаком символа химического элемента, но и наверху справа.

Например: $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$ и H_2S^{-2} .

Процесс отдачи электронов, в результате которого степень окисления повышается, называется реакцией или процессом окисления ($\overset{0}{\text{Ca}} - 2e = \overset{2+}{\text{Ca}}$), а процесс присоединения электронов, в результате которого степень окисления элемента уменьшается, называется реакцией или процессом восстановления ($\overset{0}{\text{O}_2} + 4e^{-} = \overset{-2}{2\text{O}}$).

В ОВР участвуют окислители и восстановители.

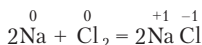
Окислители. *Вещества, атомные или молекулярные частицы, присоединяющие электроны в ходе окислительно-восстановительных реакций и понижающие при этом степень окисления входящих в них атомов. Например:*



В этой реакции **окислителем** является **хлор**, степень окисления которого понизилась (уменьшилась) от нуля до -1. Типичными **окислителями** являются атомы и молекулы неметаллов, катионы ме-

таллов, катион водорода, элементы в высшей степени окисления. Например: $\overset{+6}{\text{S}}$ в серной кислоте, $\overset{+7}{\text{Mn}}$ в перманганате калия.

Восстановители. *Вещества, атомные или молекулярные частицы, отдающие электроны в ходе окислительно-восстановительных реакций и повышающие при этом степень окисления входящих в них атомов.* Например:



В этой реакции восстановителем является натрий, степень окисления которого повысилась (увеличилась) от нуля до +1. Типичными восстановителями являются металлы, а также элементы в низшей

степени окисления. Например: $\overset{-2}{\text{S}}$ в сульфиде натрия, $\overset{-3}{\text{N}}$ в аммиаке, $\overset{-1}{\text{Cl}}$ в хлоридах.

В результате ОВР восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается. ОВР — единый взаимосвязанный процесс. Не может быть окисления без восстановления и наоборот. *Число электронов, участвующих в процессах восстановления и окисления, должно быть одним и тем же.* Это условие составляет основу нахождения стехиометрических коэффициентов в уравнении ОВР.

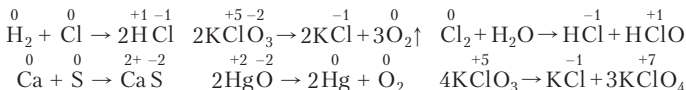
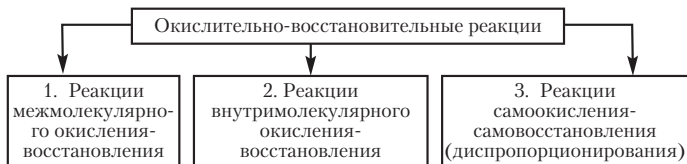
Следует также помнить, что в *окислительно-восстановительных реакциях степень окисления* окислителя и восстановителя обязательно изменяется, тогда как валентность составляющих их атомов может и не изменяться, например:



В этой реакции валентность водорода и хлора до и после реакции равна 1, тогда как **степень окисления** водорода изменилась от 0 до +1, а хлора — от 0 до -1.

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).

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

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.

Сильные окислители. Вещества-окислители, выступающие в ОВР только (или, как правило) в качестве окислителей. Наиболее сильными окислителями из простых веществ являются галогены, озон, кислород. Например, самым сильным окислителем является фтор. К сильным окислителям — сложным веществам — относятся вещества, содержащие атомы элементов в высших степенях окисления: $+5 \quad +6 \quad +7 \quad +6$
N, S, Mn, Cr и др.

Сильные восстановители. Вещества-восстановители, выступающие в ОВР только в качестве восстановителей. Наиболее сильными восстановителями из простых веществ являются щелочные и щелочноземельные металлы, стоящие в начале ряда активности металлов, некоторые неметаллы. К сильным восстановителям — сложным ве-

ществам — относят вещества, содержащие многие элементы (металлы и неметаллы) в *нижней степени окисления*: S⁻², Br⁻, I⁻, Fe⁺², Cr⁺² и др.

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.

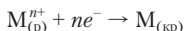
7.2. Электрохимические процессы

Двойной электрический слой. Тонкий слой между пространственно разделенными электрическими зарядами противоположного знака, образующийся на границе двух фаз за счет процесса обмена между металлом и раствором электролита:



Количественной характеристикой такого процесса обмена служит электродный потенциал. В учебной и учебно-методической литературе электродный потенциал обозначают E или ϕ . Пример образования двойного электрического слоя на границе *металл—электролит* показан на рис. 51 для случая, когда металл заряжается отрицательно (a) и положительно (b). Двойной электрический слой состоит из адсорбционной (l_1) и диффузной (l_2) частей. Изменение потенциала в двойном электрическом слое также складывается из двух составляющих: ϕ_1 и ϕ_2 .

Электродный потенциал E . Разность потенциалов на границе раздела металл $[\text{M}_{(\text{кр})}]$ — раствор, содержащий ионы одноименного металла $[\text{M}_{(\text{р})}^{n+}]$.



Связь между свободной энергией Гиббса и электродным потенциалом выражается уравнением:

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

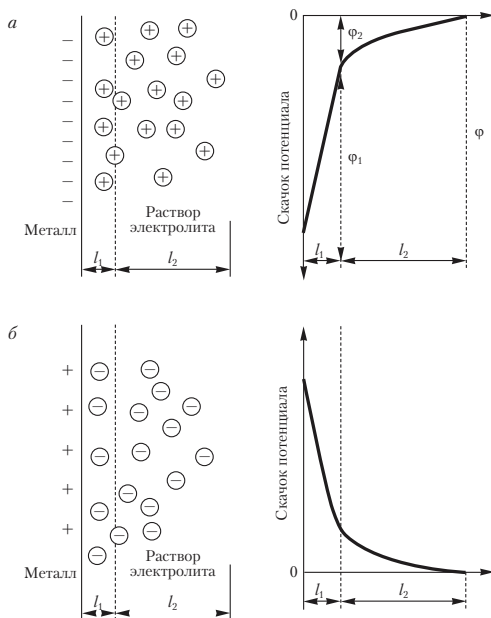


Рис. 51. Схема образования двойного электрического слоя на границе металл—электролит

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса; F — число Фарадея; n — число передаваемых в элементарном процессе электронов (число электронов, приходящихся на одну частицу); ΔE — ЭДС (электродвижущая сила) окислительно-восстановительного процесса.

Стандартный электродный потенциал, нормальный электродный потенциал, стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Потенциал электрода в *стандартных условиях*, когда активности всех ионов, определяющих процесс, равны единице. Значения **стандартного электродного потенциала** определяются относительно *нормального водородного электрода*, потенциал которого принят равным нулю.

Нормальный водородный электрод. Водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю. Он представляет со-

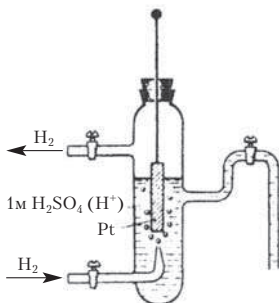
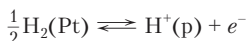


Рис. 52. Нормальный водородный электрод

бой сосуд с одномолярным раствором H_2SO_4 (вернее, с активностью, равной единице), через который непрерывно пропускается водород при давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 ат) и температуре 298 К. В раствор кислоты опущена платиновая пластинка (рис. 52).

Платиновая пластинка способна адсорбировать на своей поверхности водород. В растворе, содержащем катионы H^+ , и на поверхности насыщенной водородом пластинки устанавливается равновесие:



Схематично водородный электрод записывается в виде $(\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{Pt}) | \text{H}^+)$, где вертикальная линия обозначает поверхность раздела фаз.

Окислительно-восстановительный потенциал. Потенциал электрода в условиях, отличных от стандартных, определяется уравнением Нернста. Понятие «окислительно-восстановительный потенциал» чаще всего используется для характеристики веществ, которые требуют использования инертного электрода.

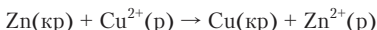
Электрохимический ряд напряжений металлов, ряд активности металлов

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au
 ↓
 активность металлов уменьшается

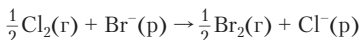
Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем, расположенные по убывающей величине положительного потенциала и возрастающей величине отрицательного потенциала, см. в приложении 5.

Такому расположению стандартных потенциалов отвечает падение окислительной и рост восстановительной активности. По величинам окислительно-восстановительных потенциалов можно судить о направлении окислительно-восстановительных процессов.

Чем ниже значение E° , тем более сильным восстановителем является металл, и тем более слабым окислителем является соответствующий гидратированный ион. И наоборот, чем выше значение E° , тем более слабым восстановителем является металл, и тем более сильным окислителем будет соответствующий гидратированный ион. Например, в соответствии со значениями $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ цинк более сильный восстановитель, чем медь $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$, и, следовательно, Zn будет вытеснять Cu из раствора ее соли Cu^{2+} :



Хлор ($E^\circ = +1,36 \text{ в}$) более сильный окислитель, чем бром ($E^\circ = +1,07 \text{ в}$), и, следовательно, будет вытеснять бром из растворов, содержащих ионы Br:



Уравнение Нернста. Уравнение, определяющее зависимость *электродного потенциала* любой окислительно-восстановительной системы, находящейся в нестандартных условиях, от концентраций окисленной и восстановленной форм вещества и температуры:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{окисл}}^x}{c_{\text{восст}}^y} \quad \text{или} \quad E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{c_{\text{окисл}}^x}{c_{\text{восст}}^y}$$

где E — электродный потенциал; E° — стандартный электродный потенциал процесса при концентрации 1 М; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; n — число передаваемых в элементарном процессе электронов; F — число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; $c_{\text{окисл}}$, $c_{\text{восст}}$ — концентрации окисленной и восстановленной форм (при больших концентрациях — активности); x, y — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для стандартных условий (298 К) после подстановки значений постоянных величин ($R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$) уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{окисл}}^x}{c_{\text{восст}}^y}.$$

Для водородного электрода уравнение Нернста имеет вид:

$$E = 0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c[\text{H}^+]}{c[\text{H}_2]} = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{pH}.$$

7.3. Химические источники тока

Химические источники тока. Устройства, в которых химическая энергия *окислительно-восстановительных реакций* непосредственно преобразуется в электрическую энергию. Действие химических источников тока основано на пространственном разделении окислительных и восстановительных реакций, происходящих на электродах. Примером химических источников тока являются *гальванические элементы*.

Гальванический элемент. Химический источник электрического тока, работающий за счет прямого превращения химической энергии в электрическую. На электродах гальванического элемента протекают *окислительно-восстановительные реакции*, причем процесс окисления пространственно разделен от процесса восстановления. Схема гальванического элемента представлена на рис. 53, где цинковый и медный электроды находятся в растворе своих сульфатов.

На электроде из более активного металла (Zn) протекает процесс окисления, на медном электроде — процесс восстановления. Условно этот гальванический элемент можно записать в виде:

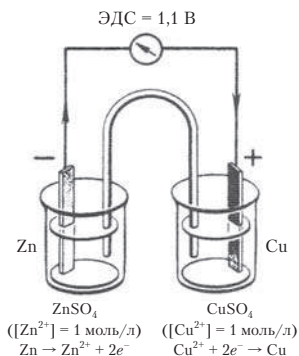
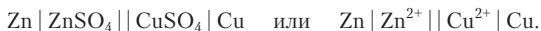


Рис. 53. Схема гальванического элемента

Двойная черта обозначает электролитический контакт между электродами, который, препятствуя смешению электролитов, одновременно обеспечивает возможность протекания электрического тока во внутренней цепи гальванического элемента. При замыкании внешней электрической цепи, получаемом соединением электродов, электроны от цинкового электрода переходят к медному электроду. Это приводит к нарушению первоначальных равновесий, в результате чего будут протекать процессы окисления на цинковом и процессы восстановления на медном электродах, обеспечивая поддержание их потенциалов. Такое самопроизвольное протекание окислительно-восстановительного процесса и обуславливает работу гальванического элемента.

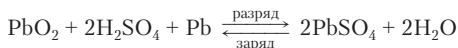
Аккумуляторы. *Химические источники тока* многократного применения, работа которых основана на обратимых *окислительно-восстановительных реакциях*.

Одна из реакций, осуществляемая за счет внешнего источника постоянного тока, обеспечивает *превращение электрической энергии в химическую* (энергию химической реакции) и накопление последней. Этот процесс называется «*зарядка*» аккумулятора. Обратная реакция обеспечивает протекание электрического тока во внешней цепи за счет *превращения накопленной химической энергии в электрическую*. Данный процесс называется «*разрядка*» аккумулятора. После разрядки работоспособность аккумулятора восстанавливается вновь за счет процесса зарядки. На практике широкое применение получили кислотные и щелочные аккумуляторы.

Кислотные аккумуляторы. Аккумуляторы, в которых в качестве электролита используются растворы кислоты. В широко применяемых свинцовых аккумуляторах электролитом служит *серная кислота* ($\omega = 30\text{--}40\%$) с плотностью $1,20\div 1,30$ г/мл. Электродвижущая сила кислотных аккумуляторов зависит от концентрации кислоты. На практике концентрацию кислоты определяют по ее плотности: чем ниже плотность, тем меньше концентрация и работоспособность кислотных аккумуляторов. Состав используемой кислоты указывается в электрохимической схеме кислотных аккумуляторов. Например, схема для свинцового аккумулятора имеет вид:



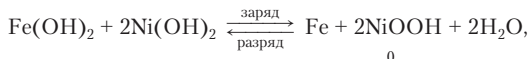
а общее уравнение, отражающее протекающие в них процессы, имеет вид:



Щелочные аккумуляторы. Аккумуляторы, в которых электролитом является раствор щелочи. Например, щелочной **железно-никелевый** аккумулятор. Схема аккумулятора имеет вид:



Электролитом является концентрированный раствор KOH. Заряд и разряд происходят в результате реакций:

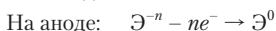
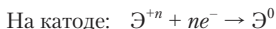


что соответствует восстановлению Fe (II) до Fe⁰ и окислению Ni (II) до Ni (III) при заряде и обратным процессам при разряде.

Преимущество щелочных аккумуляторов по сравнению со свинцовым кислотным аккумулятором в том, что они имеют больший срок службы.

7.4. Электролиз

Электролиз. Совокупность окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплавы и растворы электролитов, а также твердые электролиты. Отрицательно заряженный электрод называется **катодом** (K⁻), положительный — **анодом** (A⁺). На *катоде* происходит процесс *восстановления* катионов электролита, на *аноде* — процесс *окисления* анионов электролита.



На рис. 54 показана схема электролиза расплава NaCl.

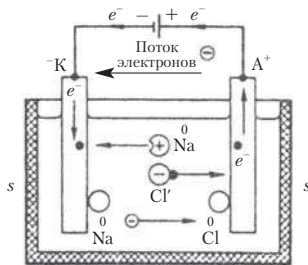
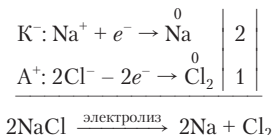
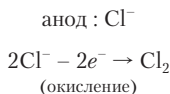
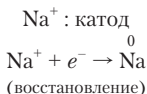


Рис. 54. Схема электролиза



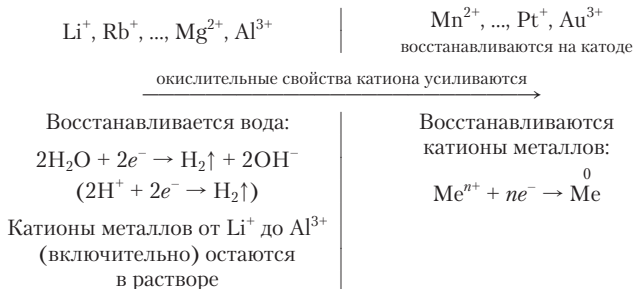
Характер процессов на электродах зависит от многих факторов.

Характер процесса на катоде зависит от катиона. Чтобы составить схему электролиза *раствора электролита*, надо вспомнить *главные правила для катода*:

1) если металл находится в ряду напряжений от Li до Al (включительно), то он *не выделяется на катоде*, происходит восстановление молекул H_2O ;

2) чем *правее* в ряду напряжений металлов находится металл, тем *легче* идет его восстановление на катоде:

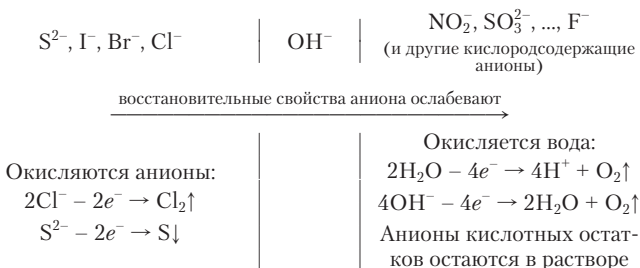
Ряд катионов



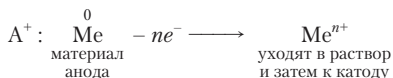
Характер процесса на аноде зависит от материала *анода* и от *аниона*.

Нерастворимый анод — С (уголь, графит), Pt, Au. На нерастворимом аноде легко окисляются анионы бескислородных кислот. В случае анионов кислородсодержащих кислот и фторид-иона F^- на аноде окисляются молекулы воды.

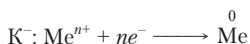
Ряд анионов (окисляются на нерастворимом аноде)



Растворимый анод при электролизе окисляется и в результате этого растворяется:



На катоде происходит восстановление этого же металла:



Например, при электролизе раствора $CuCl_2$ на медных электродах медь анода растворяется, а затем в виде катиона Cu^{2+} подходит к катоду и снова выделяется на катоде в виде простого вещества. При этом количество ионов металла Cu^{2+} в растворе не изменяется. Масса меди на аноде уменьшается, а на катоде увеличивается. Такой процесс используется в технике для электролитической очистки металла и называется *электролитическим рафинированием металла*.

Законы Фарадея (законы электролиза). Законы, количественно описывающие процессы, протекающие на электродах при электролизе.

Первый закон. Масса веществ, выделившихся на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита, прямо пропорциональна силе тока (I) (в амперах) и времени электролиза (t) (в секундах) и зависит от природы вещества:

$$m = kIt = kq,$$

где k — константа; q — количество электричества.

Второй закон. При прохождении одинакового количества электричества через различные электролиты массы выделившихся на эле-

ктродах веществ прямо пропорциональны их эквивалентным массам (Э). Данный закон позволил связать константу k с эквивалентной массой вещества. Оба закона Фарадея можно выразить формулой:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} It,$$

где F — число Фарадея. Для обычных расчетов $F = 96500$ Кл/моль.

Раздел 8. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

8.1. Металлы. Общая характеристика. Сплавы

Металлы. Из 110 элементов Периодической системы более 80 являются металлами. За исключением благородных металлы в природе в чистом виде не встречаются.

Простые вещества, характеризующиеся при обычных условиях высокими значениями электро- и теплопроводности, отрицательным температурным коэффициентом электропроводности, ковкостью, блеском, пластичностью. В газообразном состоянии, как правило, одноатомны. В твердом состоянии образуют кристаллы с плотно упакованными решетками. Обладают *металлической химической связью*, обуславливающей их характерные свойства. Особенностью металлов является низкая *энергия ионизации* и малое *сродство к электрону*.

Антропогенная деятельность вызывает увеличение содержания **металлов** в окружающей среде. Это является негативным фактором, так как чистые **металлы** — чуждые, неизвестные биосфере вещества, от которых у нее нет эффективных способов защиты.

Интерметаллические сплавы. Химические соединения металлов друг с другом. Относятся к соединениям переменного состава с металлическим типом химической связи. Например: Cu_5Zn_8 , MgCuAl_2 , Al_6Mn .

Твердые растворы. Твердые однородные кристаллические или аморфные (стеклообразные) вещества переменного состава. Основа всех важнейших сплавов, применяемых в технике.

Сплавы. Продукты сплавления или спекания двух или более компонентов, обладающие свойствами как исходных веществ, так и новыми свойствами. Компонентами сплавов могут быть только одни металлы, металлы и неметаллы, только одни неметаллы. Поэтому сплавы часто называют металлическими и неметаллическими. Типичным примером металлических сплавов является сталь, бронза, дюраль.

Примером неметаллических сплавов является многочисленная группа стеклообразных сплавов, керамические материалы.

Сплавы могут быть как *стехиометрическими*, так и *нестехиометрическими соединениями*. В них может осуществляться как металлический тип химической связи, так и ковалентный, а также смешанный (ионно-ковалентный).

Таблица 11

Важнейшие сплавы

Название	Состав	Применение
Сталь	Fe, C (до 1,7%), Mn, Si, S, P, Cr и др.	Машиностроение
Чугун	Fe, C (> 1,7%), Mn, Si, S, P	Тяжелое машиностроение
Бронза	Cu с Sn и другими металлами	Детали машин, художественное литье
Дюралюмик (дюраль)	Al, Mg, Cu, Mn	Авиа- и автостроение
Латунь	Cu, Zn	Детали машин, приборы, бытовая техника

Черные металлы. *Промышленное название железа и его сплавов* (чугун, сталь, ферросплавы).

Цветные металлы. *Промышленное название всех металлов, за исключением железа.* Цветные металлы подразделяют на легкие и тяжелые, тугоплавкие и легкоплавкие, благородные, рассеянные (галлий, индий, таллий и др.), редкоземельные (скандий, иттрий, лантан и все лантаноиды), радиоактивные (технеций, франций, радий, полоний, актиний, торий, протактиний, уран и все *трансурановые* элементы), редкие (металлы, производимые в малых количествах).

Легкие металлы. Общее название группы металлов, обладающих малой плотностью (плотность менее 5 г/см³). К легким металлам относятся: литий, бериллий, натрий, магний, алюминий, калий, кальций, титан, рубидий, стронций, цезий, барий.

Тяжелые металлы. Собирательное название металлов с плотностью более 4,5 г/см³ (в некоторых справочниках к тяжелым металлам относят металлы с плотностью более 5 и даже более 8 г/см³). К тяжелым металлам относятся: медь, свинец, цинк, никель, кадмий, кобальт, сурьма, олово, висмут, ртуть, марганец. Входят в состав *земной коры*. Они являются главными загрязнителями окружающей среды. Попадают в окружающую среду со сточными водами, в результате процессов горения, коррозии или стирания металлических изделий, содержащих тяжелые металлы. Большинство из тяжелых металлов (точнее, их ионы) высокотоксичны. Антропогенное рассеивание тяжелых металлов в биосфере приводит к отравлению или угрозе отравления живых организмов. Особую проблему представляет накоп-

ление тяжелых металлов в организме человека (например, кадмия в почках). В городском воздухе содержание тяжелых металлов значительно больше, чем в воздухе сельских районов. Например, по данным немецких ученых, средняя концентрация тяжелых металлов в воздухе городов многократно превышает их концентрацию в горных районах страны, в том числе: бериллия — 12-кратное, кадмия — 10-кратное, хрома — 48-кратное, кобальта — 46-кратное, меди — 12,7-кратное, никеля — 25-кратное, ртути — 5-кратное. Значительная часть тяжелых металлов накапливается в почвах крупных городов и пригородов. Поэтому качество производимой на этих территориях сельскохозяйственной продукции должно быть под постоянным контролем, так как именно здесь начинает формироваться поток избыточного количества тяжелых металлов в пищевых цепях.

Тугоплавкие металлы. Металлы, температура плавления которых выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Самую высокую температуру плавления имеет вольфрам W ($T_{\text{пл}} = 3410\text{ }^{\circ}\text{C}$), этот самый тугоплавкий металл используют для изготовления нитей электроламп.

Легкоплавкие металлы. Металлы, температура плавления которых ниже $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Самый легкоплавкий металл — ртуть Hg ($T_{\text{пл}} = -39\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Переходные металлы, *d*-металлы. *d*-элементы четвертого, пятого и шестого периодов *Периодической системы элементов*. Из переходных металлов в природе в свободном состоянии встречаются золото, платина, медь, серебро, ртуть. Остальные переходные металлы находятся только в связанном состоянии в виде оксидов, солей и комплексов. Особенности переходных металлов:

- в образовании химических связей принимают участие *s*-, *p*- и *d*-атомные орбитали, образуют различные типы связей, в том числе ковалентные, полярные;

- все переходные металлы проявляют переменную степень окисления (кроме Zn и Cd);

- оксиды переходных металлов низших степеней окисления проявляют основной характер, средних — амфотерный, высших — кислотный;

- гидриды переходных металлов — кристаллические вещества, являются металлическими проводниками.

Благородные металлы. Общее название химически малоактивных металлов. В группу благородных металлов входят: золото, серебро, платина, рутений, родий, палладий, осмий, иридий. Благородные металлы и сплавы на их основе находят широкое применение при изготовлении ювелирных изделий, хирургических инструментов, термопар, электродов, коррозионностойкой аппаратуры. Благородные металлы используются в качестве катализаторов.

Платиновые металлы. Групповое название шести металлов VIII группы пятого и шестого периодов Периодической системы элементов: рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. Обладают высокой химической стойкостью.

Лантаноиды — это 14 элементов, следующих за лантаном с порядковыми номерами 58–71. В атомах этих элементов заполняется $4f$ -подуровень. Поскольку же химические свойства элементов зависят главным образом от внешних (валентных) электронов, а на $5d$ - и $6s$ -подуровнях у всех лантаноидов имеется одинаковое число электронов, то все эти элементы очень похожи друг на друга, а также на лантан.

Название *редкоземельные элементы* относится как ко всем лантаноидам, так и еще к трем элементам: скандию, иттрию и лантану, находящимся в побочной подгруппе III группы и являющимся d -элементами. Такое объединение 17 элементов под одним названием связано с тем, что Sc, Y и La очень похожи по химическим свойствам на лантаноиды.

Актиноиды — это 14 элементов, следующих за актинием, с порядковыми номерами 90–103. В атомах этих элементов заполняется $5f$ -подуровень.

Семейства лантаноидов и актиноидов обычно выносят за пределы периодической таблицы.

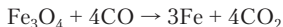
Трансурановые элементы — искусственно полученные элементы, следующие за ураном.

8.2. Получение металлов. Коррозия

Руды. Природные соединения, которые используют для получения металлов в промышленности. Важнейшие руды металлов в природе — оксиды, сульфиды, сульфаты, карбонаты и др.

Металлургия. Область науки и техники, связанная с промышленным получением металлов из природных соединений. Metallургия основана на реакциях окисления-восстановления. В зависимости от способов получения металлов различают пирометаллургию, гидро- и электрометаллургию.

Пирометаллургия. *Восстановление металлов из их оксидов* при высоких температурах. В качестве восстановителей применяют уголь (C), оксид углерода (II) (CO), водород (H₂), метан (CH₄), активные металлы. Пирометаллургия — главный метод получения металлов: Fe, Cu, Zn, Sn, Pb и др. Например:



Металлотермия. Пирометаллургический метод получения металлов, если в качестве восстановителей применяются такие активные металлы, как Mg, Ca, Na, Al (алюминотермия). Металлотермическим способом можно восстанавливать из оксидов и галогенидов такие металлы, как Fe, Mn, Cr, V, Ti. Например:



Гидрометаллургия. *Восстановление металлов из растворов их солей;* чаще всего используется для переработки руд с низким содержанием металла. Гидрометаллургическим методом получают до 25% всей добываемой Cu, а также Au, Ag, Zn, Cd, Mo, U.

Электрометаллургия. *Получение металлов с помощью электролиза.* Этим способом получают активные металлы из их оксидов и хлоридов: K, Na, Ca, Al.

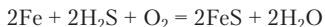
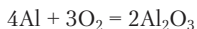
Легирование металлов. Введение в металлы различных добавок для получения сплавов заданного состава и структуры с требуемыми физическими, химическими и механическими свойствами. Вводимые добавки могут быть металлами и неметаллами в свободном состоянии, представлять собой сплавы или вещества в газообразном состоянии. Из металлических добавок чаще всего вводят хром, никель, вольфрам и другие. Путем легирования получают различные сорта сталей, широко используемые в промышленности для изготовления предметов домашнего обихода.

Коррозия металлов. *Самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов и сплавов за счет воздействия окружающей среды.*

Коррозию называют болезнью века. Из приблизительно 24 млрд т железа, выплавленных во всем мире на данный момент времени, примерно только 9 млрд т его находится в машинах, деталях и т. д., остальные 15 млрд т уничтожены коррозией, рассеяны в биосфере. В нашей стране прямые потери стали от коррозии ежегодно составляют около 15 млн т. Сейчас в мире выплавляется в среднем 0,7 млрд т стали в год, а уничтожается в результате коррозии более 10% от этого количества. Наибольшее число разрывов на магистральных стальных трубопроводах связано с ней. Из-за коррозии мощность двигателей внутреннего сгорания снижается на 15%, а средняя продолжительность жизни стальных изделий, как и изделий из цветных и черных металлов, составляет 15 лет.

Коррозионная среда, агрессивная среда. Среда, в которой происходит коррозия металла. В результате коррозии образуются соединения (оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфиды и другие соли). В зависимости от механизма коррозии ее делят на химическую и электрохимическую.

Газовая коррозия. Процесс прямого окисления металлов под действием агрессивных газов при высоких температурах, исключая конденсацию влаги на поверхности металлов и сплавов. Разновидность *химической коррозии*. При газовой коррозии может образовываться оксидная пленка, которая в ряде случаев прекращает доступ кислорода во внутренние слои металла. В этом случае коррозия прекращается. Подобные защитные пленки образуются в сухом воздухе на тантале, хроме, цинке, бериллии и других металлах. Толщина пленки $3 \div 5$ нм. Примеры газовой коррозии:



Газовой коррозии подвергаются детали и узлы двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, ракетных установок. Она имеет место также в процессах обработки металлов при высоких температурах.

Химическая коррозия. *Разрушение металла под действием агрессивной среды:* пара, хлора, оксидов азота, оксида серы (IV), сероводорода и других веществ. Химическая коррозия часто наблюдается при термохимической обработке металлов, при работе нагревательных устройств и двигателей внутреннего сгорания.

Электрохимическая коррозия. Самопроизвольное разрушение металлов в присутствии электролита в результате образования *гальванического элемента* (гальванической пары). Представляет собой окислительно-восстановительный гетерогенный процесс, который в отличие от химической коррозии происходит в средах, проводящих ток. Очень часто наблюдается в окружающей среде. Важное отличие электрохимической коррозии от химической состоит в том, что в первом случае процессы окисления и восстановления протекают на разных металлах или разных по химической активности участках одного и того же металла и связаны с переносом электронов, т. е. с возникновением электрического тока. На аноде гальванического элемента происходит окисление металла с образованием катионов металла или нерастворимых продуктов, например ржавчины. Освобождающиеся электроны при наличии проводящей среды перемещаются от анода к катоду, на котором происходит восстановление окислителя. Растворенный кислород и ионы водорода — важнейшие окислители, вызывающие коррозию. Электрохимическая коррозия — одна из главнейших причин разрушения металлических изделий и загрязнения окружающей среды соединениями металлов.

Химическая стойкость. Свойство веществ и материалов выдерживать действие химически *агрессивных сред*. Различают кислотоустойчивость, щелочестойкость, коррозионностойкость. Стальные изделия после обработки лазером имеют высокую химическую стойкость.

Коррозионная стойкость. Способность материала сопротивляться действию *агрессивной среды*, чаще всего кислотной или щелочной. Определяется химическим составом и структурой материала, наличием механических напряжений, состоянием поверхности, агрессивностью и условиями воздействия *внешней среды*, наличием контактов с другими материалами и объектами живой и неживой природы.

Коррозионностойкие сплавы. *Сплавы*, способные сопротивляться воздействию *агрессивной среды*, медленно подвергающиеся коррозии. *Коррозионная стойкость* многих сплавов существенно возрастает, если их поверхность обработать излучением лазера или если получить сплавы в *аморфном состоянии*.

Защита металлов от коррозии. Замедление или прекращение коррозии металлов с помощью различных методов. Методы защиты металлов от коррозии: легирование металлов, нанесение или создание поверхностных покрытий (металлических, неметаллических, аморфных), электрохимическая защита, изменение коррозионной среды (ослабление коррозионной агрессивности среды).

Поверхностные покрытия. Слои, специально созданные на поверхности металлических изделий для защиты металлов от коррозии. По свойству металлического покрытия их делят на *анодные и катодные покрытия*. Неметаллические покрытия делятся на *неорганические* и *органические*. Из неорганических наиболее важное значение имеют поверхностные покрытия на железе, например оксидные и фосфатные пленки, из органических — лаки. В последнее время создают аморфные (стеклообразные) слои на поверхности металлов и сплавов (металлические стекла) путем лазерной обработки. Изделия из таких металлов и сплавов обладают высокой коррозионной стойкостью и служат гораздо дольше.

Ингибирование. Защита изделий от разрушения с помощью ингибиторов.

Ингибиторы. Вещества, препятствующие коррозии. Ингибиторами коррозии могут служить некоторые органические вещества, а также неорганические — нитраты, нитриты, фосфаты, хроматы, дихроматы и др.

В основном ингибирование применяют для изделий, работающих или контактирующих с водными растворами. Например: металлическая аппаратура для химических процессов, турбины на гидростан-

циях. Действие большинства ингибиторов в этих случаях основано на адсорбции молекул или ионов ингибиторов на корродирующей поверхности и замедлении скорости процессов коррозии или перевода поверхности металлических изделий в пассивное состояние.

Цинкование. Процесс нанесения на поверхность металлических изделий слоя цинка. Один из важнейших процессов, применяемых для защиты металлических изделий от коррозии.

Раздел 9. ХИМИЯ И КИБЕРНЕТИКА. СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД

Сейчас все чаще для анализа ситуаций и процессов в одной области знаний привлекают модели и методы из других областей знаний, в частности из кибернетики. Причины:

1. Во многих науках существенное значение приобрело понятие «сложная динамическая система». Оно подробно разработано и используется в кибернетике.

2. Несмотря на то что математические методы уже давно используются в естественных науках, методы кибернетики, кибернетический подход подводят новую основу под математическое ядро наук. Они дают возможность абстрагироваться от конкретного содержания рассматриваемой системы, позволяют рассматривать систему целостно.

3. К сложным динамическим системам можно применять функциональный подход, дающий возможность поставить программу исследований, основная идея которой состоит в построении функциональной зависимости «вход—выход».

Такой подход может быть перспективным и при изучении различных экосистем, земных сфер, особенно там, где пока невозможно точно просчитать или проанализировать те или иные взаимодействия. Перспективен такой подход и при рассмотрении химических систем.

Кибернетическая система — наиболее общая и абстрактная модель большой системы. Как правило — открытая система. Элементы (подсистемы) такой системы могут представлять собой объекты любой природы.

Состояние элементов кибернетической системы может меняться:

- самопроизвольно;
- под воздействием внешних входных сигналов;
- под воздействием сигналов от других элементов системы (внутренних сигналов).

Структура кибернетической системы — система связей между элементами системы.

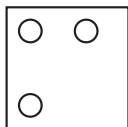
Полное описание кибернетической системы — суммарное описание законов функционирования системы и характеристика ее начального (исходного) состояния.

Примеры построения функциональных схем для систем различного уровня

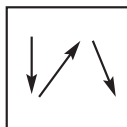
Общий подход (алгоритм)



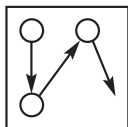
Выделение системы



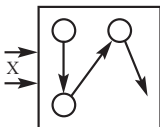
Выделение известных блоков



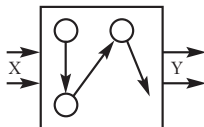
Выделение известных процессов



Увязка известных блоков и процессов



Учет начального состояния системы



Определение выходных сигналов

Примеры рассмотрения химических систем

I. Алгоритм рассмотрения системы Al + раствор Na₂S

1. Исходя из начальных веществ данную систему можно разбить на две подсистемы:

первая — Al;

вторая — раствор Na₂S.

2. Определим начальное состояние каждой из подсистем:

а) алюминий, как любой активный металл, имеет на поверхности оксидную пленку, следовательно, в этой подсистеме есть Al и Al₂O₃;

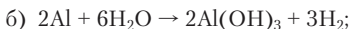
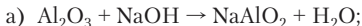
б) сульфид натрия — соль, образованная сильным основанием NaOH и слабой кислотой H₂S, следовательно, в воде эта соль будет подвергаться частичному гидролизу, давая щелочную среду (см. раздел «Гидролиз»):



Таким образом, исходный химический состав (начальное состояние) первой подсистемы — Al/Al₂O₃, второй — Na₂S, H₂O, NaOH,

NaHS (будут все четыре вещества, так как процесс гидролиза в данном случае обратим).

3. При объединении 1-й и 2-й подсистем химические процессы будут протекать в следующей последовательности:



Пояснения

По пункту «а»: оксид алюминия — амфотерный оксид, поэтому он может взаимодействовать с сильными кислотами (в данной системе их нет) либо с сильными основаниями (в данной системе NaOH). Реальными продуктами будут $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ или $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$, а NaAlO_2 (или Na_3AlO_3) пишется для упрощения, обычно последние вещества получают при сплавлении твердых NaOH и Al_2O_3 .

По пункту «б»: возможность взаимодействия очищенного от оксидной пленки алюминия с водой в щелочной среде необходимо доказать с использованием э.д.с. для данной окислительно-восстановительной реакции: э.д.с. = $\Delta E = E_{\text{рв}}^\circ - E_{\text{ро}}^\circ = -0,83 - (-1,66) = 0,83 \text{ В}$, где $E_{\text{рв}}^\circ$ и $E_{\text{ро}}^\circ$ — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (стандартные электродные потенциалы) реакций восстановления (р. в.) и окисления (р. о.) Значение э.д.с. больше нуля означает, что реакция может протекать самопроизвольно. Следовательно, рассмотренная реакция действительно имеет место.

Примечание: на практике в протекании указанной реакции можно убедиться по уменьшению количества Al и его полному растворению, а также по выделению газа, который, будучи собранным в пробирку, мгновенно сгорает при поднесении зажженной спички, поскольку водород горюч.

По пункту «в»: гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ является промежуточным продуктом, поскольку сразу после образования в щелочной среде вступает во взаимодействие с NaOH, образуя соль NaAlO_2 (реально $\text{NaAl}(\text{OH})_4$) и воду. Процесс гидролиза Na_2S является обратимым, поэтому NaOH, израсходованный на растворение оксидной пленки Al_2O_3 , будет пополнен за счет сдвига равновесия вправо (см. раздел «Химическая кинетика»).

Итоговая реакция имеет вид:



II. Алгоритм рассмотрения системы $\text{Zn} + \text{раствор Cu(NO}_3)_2$

1. Разбиваем систему на две подсистемы:

первая — Zn ;

вторая — раствор $\text{Cu(NO}_3)_2$.

2. Определяем начальное состояние подсистем:

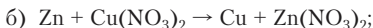
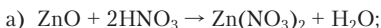
а) цинк — активный металл, следовательно, имеет на поверхности оксидную пленку. Состав подсистемы: Zn и ZnO .

б) нитрат меди — соль, образованная слабым основанием Cu(OH)_2 и сильной кислотой HNO_3 , следовательно, в воде данная соль будет подвергаться частичному гидролизу, давая кислую среду (см. раздел «Гидролиз»):



Таким образом, исходный химический состав (начальное состояние) первой подсистемы — Zn/ZnO , второй — $\text{Cu(NO}_3)_2$, H_2O , CuOHNO_3 , HNO_3 .

3. При объединении 1-й и 2-й подсистем химические процессы будут протекать в следующей последовательности:



Пояснения

По пункту «а»: оксид цинка — амфотерный оксид, в данной химической системе он может взаимодействовать с сильной кислотой HNO_3 .

По пункту «б»: освободившийся от оксидной пленки цинк будет как более активный металл, чем медь, вытеснять последнюю из ее солей, в этом случае э.д.с. $= \Delta E = E_{\text{рв}}^\circ - E_{\text{ро}}^\circ = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$.

По пункту «в»: образовавшийся в реакциях «а» и «б» нитрат цинка будет подвергаться частичному гидролизу как соль, образованная слабым основанием Zn(OH)_2 и сильной кислотой HNO_3 , давая в результате основную соль и азотную кислоту (не путать с азотной кислотой, образовавшейся при гидролизе нитрата меди).

По пункту «г»: медь, являясь промежуточным продуктом, может вступать во взаимодействие с азотной кислотой, образовавшейся при

гидролизе нитрата цинка. При этом максимальное значение э.д.с. будет при восстановлении азота от степени окисления +5 (в HNO_3) до +2 (в NO), а не +4 (в NO_2).

Выделение водорода в данной системе невозможно, так как э.д.с. в этом случае меньше нуля:

$$\Delta E = +0,96 - (+0,34) = 0,62 \text{ В для NO};$$

$$\Delta E = +0,80 - (+0,34) = 0,46 \text{ В для NO}_2;$$

$$\Delta E = 0 - (+0,34) = 0,34 \text{ В для H}_2$$

Образовавшийся по пункту «г» нитрат меди снова будет подвергаться гидролизу по первой ступени.

Итоговая реакции имеет вид:

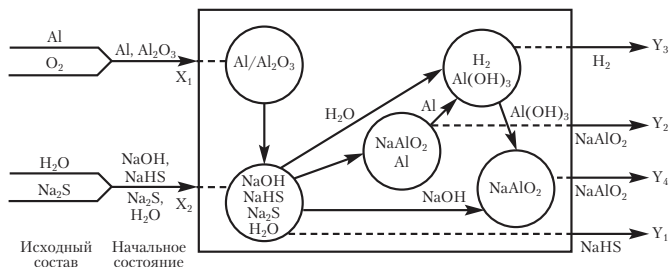


III. Построение функциональных схем для химических систем

В пунктах I и II мы, используя элементы системного подхода, рассмотрели начальное состояние химических систем, последовательность химических процессов в них и конечные продукты. Фактически был выполнен системно-химический анализ процессов в указанных системах. Используя эти данные, можно построить функциональные схемы этих систем.

Пример построения функциональной схемы для химической системы

Химическая система (Al + раствор Na_2S)



Из этой схемы наглядно видны: входные и выходные сигналы, внутренние сигналы, временная последовательность протекания хи-

мических реакций, их промежуточные и конечные продукты, последовательность появления конечных продуктов (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4). Из этой схемы можно четко понять, что конечный NaAlO_2 складывается из Y_2 и Y_4 , причем $Y_2 < Y_4$, что изменением начального состояния входных сигналов подсистем можно изменять выходные сигналы (увеличивать, уменьшать, ускорять, замедлять, прекращать совсем).

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.948	Аргон
																		25 55.847	Железо
																		26 58.93320	Никель
																		35 79.904	Бром
																		43 97.9072	Рений
																		44 101.07	Рутений
																		54 93.26	Кадмий
																		55 106.90447	Родий
																		75 186.207	Иридий
																		76 190.2	Осmium
																		85 200.9671	Актиний
																		107 208.9704	Борий
																		108 201.07	Хасий
																		109 208.9704	Мертчурий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII (H)	VIII (He)
																		2 4.002602	Гелий
																		9 18.9984032	Фтор
																		10 20.1797	Неон
																		16 35.4537	Хлор
																		17 39.94	

Таблица растворимости солей, оснований и кислот в воде

Анионы	Катионы															
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Str ²⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Hg ₂ ⁺
OH ⁻		P	P	P	P	—	H	M	M	P	H	H	H	H	H	H
F ⁻	P	P	M	P	P	P	M	H	H	M	H	M	P	M	M	H
Cl ⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	H	—
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	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
S ²⁻	P	P	P	P	P	H	—	P	P	P	H	H	H	H	H	—
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	—	H	H	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	P	P	P	P	—
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	—	H	H	H
SiO ₃ ²⁻	H	—	P	P	P	—	H	H	H	H	H	H	—	H	H	—
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	P	M	M	H	H	H	—	H	H	—
PO ₄ ³⁻	P	P	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H

P — растворимое в воде вещество; M — малорастворимое в воде вещество; H — нерастворимое в воде вещество;
(—) — вещество разлагается водой или не существует

**Константы диссоциации некоторых электролитов
в водных растворах при 25 °С**
(для электролитов, диссоциирующих ступенчато, приведены
величины, соответствующие первой ступени диссоциации)

Соединение	K	Соединение	K
$(\text{COOH})_2$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$
H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	H_2S	$1,1 \cdot 10^{-7}$
H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	HClO	$4 \cdot 10^{-8}$
HClO_2	$5 \cdot 10^{-3}$	HCN	$7 \cdot 10^{-10}$
H_3AsO_4	$5,9 \cdot 10^{-3}$	H_3BO_3	$6 \cdot 10^{-10}$
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	H_4SiO_4	$2 \cdot 10^{-10}$
HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$

**Электрохимический ряд напряжений металлов
(стандартные электродные потенциалы)**

Металл	Электродная реакция	ϕ° , В	Металл	Электродная реакция	ϕ° , В
Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,04	Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
Rb	$\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}$	-2,99	Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
Cs	$\text{Cs}^+ + e^- \rightarrow \text{Cs}$	-2,93	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
K	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,92	Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}$	-2,89	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71	H	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,36	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1,85	Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	+0,85
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,20
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	Au	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,68

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин Н. В.* Общая химия. 8-е изд. М.: Высшая школа, 2009. 557 с.
2. *Семенов И. Н., Перфилова И. Л.* Химия: учебник для вузов. СПб.: Химиздат, 2000. 656 с.
3. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. 4-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2002. 743 с.
4. *Глинка Н. Л.* Общая химия. М.: Интеграл-пресс, 2003. 728 с.
5. *Блинов Л. Н., Перфилова И. Л., Чувиляев Р. Г.* Химия. Основные понятия, реакции, законы, схемы. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. 92 с.
6. *Блинов Л. Н., Оркина Т. Н., Танцура И. О.* Основы экологической химии. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2007. Ч. 1, 2.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Раздел 1. Основные понятия и законы химии	6
1.1. Вещество. Формулы веществ	6
1.2. Химический процесс	12
1.3. Стехиометрические законы	15
Раздел 2. Строение атома. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева	20
2.1. Атом. Строение атома	20
2.2. Квантовое состояние электрона в атоме	25
2.3. Энергетическое состояние электрона в атоме	34
2.4. Периодический закон. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева	37
Раздел 3. Химическая связь. Строение и свойства вещества	45
3.1. Химическая связь. Типы связей. Методы, описывающие образование химической связи (МВС и ММО)	45
3.2. Валентность и степень окисления на основе теории строения вещества	64
3.3. Комплексные соединения	67
3.4. Зонная теория	70
3.5. Агрегатное состояние	71
Раздел 4. Энергетика и направление химических реакций	76
4.1. Основные понятия и определения химической термодинамики ...	76
4.2. Основные законы термохимии	81
Раздел 5. Химическая кинетика. Катализ. Химическое равновесие	88
5.1. Химическая кинетика	88
5.2. Катализ	94
5.3. Химическое равновесие	96
Раздел 6. Растворы	100
6.1. Растворы. Общая характеристика	100
6.2. Растворы электролитов	110
6.3. Гидролиз	117

Раздел 7. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические процессы	121
7.1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях	121
7.2. Электрохимические процессы	124
7.3. Химические источники тока	128
7.4. Электролиз	130
Раздел 8. Металлы и сплавы	134
8.1. Металлы. Общая характеристика. Сплавы	134
8.2. Получение металлов. Коррозия	137
Раздел 9. Химия и кибернетика. Системный подход	142
Приложения	
Приложение 1. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	148
Приложение 2. Относительная электроотрицательность элементов χ (по Полингу)	149
Приложение 3. Таблица растворимости солей, оснований и кислот в воде	150
Приложение 4. Константы диссоциации некоторых электролитов в водных растворах при 25 °С (для электролитов, диссоциирующих ступенчато, приведены величины, соответствующие первой ступени диссоциации)	151
Приложение 5. Электрохимический ряд напряжений металлов (стандартные электродные потенциалы)	152
Список литературы	153

Учебное издание

**Блинов Лев Николаевич,
Перфилова Ирина Львовна,
Юмашева Людмила Владимировна,
Чувиляев Роман Гаврилович**

СПРАВОЧНИК ПО ХИМИИ

Учебное пособие

Оригинал-макет подготовлен компанией ООО «Оригинал-макет»
www.o-maket.ru; тел.: (495) 726-18-84

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.60.953.Д.004173.04.09 от 17.04.2009 г.

Подписано в печать 15.11.2016. Формат 70×100 ¹/₃₂.
Печать цифровая. Печ. л. 5,0. Тираж 50 экз. Заказ №

ООО «Проспект»
111020, г. Москва, ул. Боровая, д. 7, стр. 4.