

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПЯТИГОРСКИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ –
ФИЛИАЛ ФГБОУ ВО «ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНЗДРАВА РОССИИ**

Кафедра неорганической, физической и коллоидной химии

В.А. Компанцев, Л.П. Гокжаева, Л.И. Щербакова, Н.С. Зяблицева

ВВЕДЕНИЕ В НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Учебное пособие

Пятигорск 2020

УДК 542+546 (076)

ББК 24.12

К637

Рецензент: зав. кафедрой органической химии ПМФИ – филиала ФГБОУ ВО ВолгГМУ, доктор фармацевтических наук, профессор
Э.Т. Оганесян

В.А. Компанцев, Л.П. Гокжаева, Л.И. Щербакова, Н.С. Зяблицева

К637 Введение в неорганическую химию: учебное пособие / В.А. Компанцев [и др.]. 3-е изд. перераб. и доп. – Пенза: ПМФИ – филиал ВолгГМУ, 2020. – 156 с.

Учебное пособие разработано в соответствии с ФГОС ВО по специальностям 33.05.01 «Фармация» (уровень специалитета) и 30.05.01 «Медицинская биохимия» (уровень специалитета) и предназначено для студентов, обучающихся по данным специальностям.

Целью учебного пособия является формирование основ профессиональных компетенций, необходимых студентам при изучении дисциплин «Общая и неорганическая химия», «Неорганическая химия».

УДК 542+546 (076)

ББК 24.12

Печатается по решению ЦМК ПМФИ – филиала ФГБОУ ВО ВолгГМУ

© ПМФИ – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Раздел I. Строение вещества	5
<i>Тема: Номенклатура и классификация неорганических соединений</i>	5
<i>Тема: Строение электронных оболочек атомов. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева</i>	17
<i>Тема: Химическая связь и строение молекул (частиц)</i>	32
<i>Тема: Комплексные соединения</i>	55
Раздел II. Основы теории химических процессов	63
<i>Тема: Энергетика и направление химических реакций</i>	63
<i>Тема: Скорость химических реакций</i>	69
<i>Тема: Химическое равновесие</i>	77
<i>Тема: Реакции с переносом электронов</i>	83
Раздел III. Учение о растворах. Равновесные процессы в растворах электролитов	90
<i>Тема: Учение о растворах</i>	90
<i>Тема: Химические реакции и равновесные процессы в растворах электролитов</i>	99
<i>Тема: Гидролиз солей</i>	106
<i>Тема: Теории кислот и оснований (протолитическая, электронная)</i>	115
Приложение	120
Литература	153

ВВЕДЕНИЕ

Объектом изучения химии является вещество. Вещество – материальная система, дискретные частицы которой характеризуются конечной массой покоя. Различают физические и химические виды вещества. Под химическим видом вещества понимают атомы, молекулы, ионы, ионные кристаллы, радикалы, молекулы полимеров. Именно их и изучает химия. Вещества, используемые в химической практике, называются реактивами. К реактивам предъявляются определенные требования, которые нормируются техническими условиями или государственными стандартами. В РФ для реактивов по степени чистоты установлены квалификации:

«чистый» (ч.) – реактивы имеют до 0,1% примесей, применяются в учебных и производственных лабораториях;

«чистый для анализа» (ч. д. а.) – общее количество примесей не превышает 0,07%, реактивы применяют для аналитических работ, выполняемых с высокой точностью;

«химически чистый» (х. ч.) – количество примесей не более 0,03%, эти реактивы используются для научных исследований.

Степень чистоты лекарственных препаратов регламентируется Государственной фармакопеей XIV издания (ГФ XIV). В соответствии с требованиями ГФ допустимые пределы примесей зависят от назначения лекарственного препарата (для употребления внутрь, для инъекций и т.п.).

Раздел I

Строение вещества

Тема:

Номенклатура и классификация неорганических соединений

Номенклатура химических соединений складывается из химических формул, которые отображают качественный и количественный состав веществ при помощи символов химических элементов и числовых индексов.

Названия неорганических соединений образуются в соответствии с адаптированным вариантом номенклатурных правил ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии; англ. – International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC).

Адаптированный вариант номенклатуры ИЮПАК соответствует традициям русского языка и предусматривает «обратный» порядок чтения химических формул. В ГФ XIV используют английский вариант, близкий к международной номенклатуре, в котором названия строятся «по ходу формул»:

Формула соединения	Названия по	
	адаптированному варианту номенклатуры ИЮПАК	ГФ XIV
MgO	оксид магния	магния оксид
ZnO	оксид цинка	цинка оксид
H ₂ O ₂	пероксид водорода	водорода пероксид
Al(OH) ₃	гидроксид алюминия	алюминия гидроксид
KBr	бромид калия	калия бромид
AgNO ₃	нитрат серебра	серебра нитрат
KMnO ₄	перманганат калия	калия перманганат
NaHCO ₃	гидрокарбонат натрия	натрия гидрокарбонат
ZnSO ₄ ×7H ₂ O	гептагидрат сульфата цинка	цинка сульфат

В дальнейшем при изложении правил номенклатуры будут использоваться названия по адаптированному варианту номенклатуры ИЮПАК.

Кроме того, для неорганических лекарственных веществ используются международные непатентованные названия (МНН) в соответствии с рекомендациями ВОЗ (Всемирной организации здравоохранения), их также необходимо знать студентам, как будущим специалистам в области фармации и медицины.

Элементы, простые (элементарные) вещества

Все элементы периодической системы делятся на металлы, неметаллы, полуметаллы.

Неметаллы – элементы, атомы которых могут и присоединять, и отдавать электроны, этих элементов – 22.

Металлы – элементы, атомы которых могут только отдавать электроны. Их в периодической системе 87.

Благородные газы относятся к неметаллам.

Несколько элементов относятся к полуметаллам.

Полуметаллы – элементы, атомы которых в форме простых веществ обнаруживают отдельные свойства металлов, однако, отличаются от них хрупкостью и возрастанием электрической проводимости при нагревании. К ним относят As, Sb, Te, At.

Для отдельных групп элементов предлагаются следующие названия: галогены – F, Cl, Br, I, At; халькогены – O, S, Se, Te, Po; галогениды и халькогениды для их соединений соответственно; щелочные металлы – от Li до Fr, щелочноземельные – от Ca до Ra, благородные газы – от He до Rn. Названия «лантаноиды» рекомендуют для элементов 57-71, «актиноиды» – 89-103.

К переходным элементам относятся металлы, атомы которых имеют незавершенный d-подуровень, или образуют ионы с незавершенным d-подуровнем.

Химические соединения

Все химические соединения можно считать условно бинарными, т.е. бинарными с точки зрения номенклатуры. В них можно выделить электроположительную и электроотрицательную части. Электроположительная составляющая в формулах всегда помещается на первое место. В формулах истинно бинарных соединений (двухэлементных) неметаллов на первое место ставится составляющая, стоящая раньше в следующем ряду: Rn, Xe, Kr, V, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F. Например: H₂S, CO₂, OF₂.

Соотношение элементов в соединениях может выражаться с помощью системы Штока или системы Эвенса-Бассета.

В соответствии с системой Штока степень окисления элементов указывается римской цифрой в круглых скобках сразу же после названия менее электроотрицательного элемента. Если элемент имеет постоянную степень окисления, то она опускается. Например:

FeCl₂ – хлорид железа (II).

По системе Эвенса-Бассета указывается заряд иона арабскими цифрами в круглых скобках сразу же после названия иона. Например:

FeCl₂ – железо (2+) хлорид.

В учебной литературе используется система Штока.

Названия истинно бинарных (двухэлементных) соединений образуются из названия менее электроотрицательного элемента и латинского названия более электроотрицательного элемента с окончанием «ид».

К истинно бинарным относятся соединения элементов с кислородом (оксиды), серой (сульфиды), галогенами (фториды, хлориды, бромиды, йодиды), водородом (гидриды), углеродом (карбиды), кремнием (силициды), бором (бориды), азотом (нитриды), фосфором (фосфиды).

В некоторых случаях, если система Штока и Эвенса-Бассета не позволяет четко отразить в названии количественный состав, используют систематические названия, например:

FeS₂ – дисульфид железа,

Hg_2Cl_2 – дихлорид диртути.

Оксиды

Оксиды – сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, одним из которых является кислород со степенью окисления - 2. Например:

Cu_2O – оксид меди (I),
 CuO – оксид меди (II),
 FeO – оксид железа (II),
 Fe_2O_3 – оксид железа (III),
 MnO_2 – оксид марганца (IV),
 Mn_2O_7 – оксид марганца (VII),
 P_2O_3 – оксид фосфора (III),
 P_2O_5 – оксид фосфора (V),
 SO_2 – оксид серы (IV),
 SO_3 – оксид серы (VI),
 Na_2O – оксид натрия,
 CaO – оксид кальция,
 Al_2O_3 – оксид алюминия.

Кроме оксидов известны и другие соединения с кислородом – **пероксиды**, в которых кислород имеет степень окисления -1:

$\text{H}_2\text{O}^{-1}_2$ – пероксид водорода,
 Na_2O_2 – пероксид натрия,
 BaO_2 – пероксид бария.

Сульфиды, галогениды, гидриды, карбиды и др.

Al_2S_3 – сульфид алюминия,
 MnS – сульфид марганца (II),
 FeS – сульфид железа (II),

FeCl_3	– хлорид железа (III),
PbI_2	– йодид свинца (II),
MgF_2	– фторид магния,
OF_2	– фторид кислорода,
LiH	– гидрид лития,
BaH_2	– гидрид бария,
CaC_2	– карбид кальция,
SiC	– карбид кремния,
Mg_2Si	– силицид магния,
Na_3N	– нитрид натрия,
KN_3	– азид калия,
HN_3	– азид водорода,
Zn_3P_2	– фосфид цинка.

По этому же принципу образуются названия соединений металлов с гидроксид-ионами. Эти соединения являются основаниями и называются **гидроксидами**:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$	– гидроксид железа (II),
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	– гидроксид железа (III),
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	– гидроксид марганца (II),
LiOH	– гидроксид лития.

Кислоты

Кислоты – соединения, электроположительная часть которых представлена только катионами водорода, способными замещаться металлом, а электроотрицательная часть – кислотным остатком. Различают оксокислоты (кислородсодержащие), пероксокислоты, тиокислоты. По свойствам к кислотам относятся растворы некоторых бинарных соединений водорода. Их называют бескислородными кислотами.

а) Оксокислоты (кислородосодержащие кислоты)

Названия оксокислот, укоренившиеся в русском языке, сохраняются без изменения. Во многих случаях для того, чтобы показать различие между разными степенями окисления элемента в его оксокислотах, используют суффиксы **...н(ая)** (серная H_2SO_4) или **...ов(ая)** (мышьяковая H_3AsO_4) для максимальной степени окисления; **...ист(ая)** (сернистая H_2SO_3) и **...овист(ая)** (мышьяковистая H_3AsO_3) для низкой степени окисления элемента.

Префиксы **орто-** и **мета-** применяются для распознавания оксокислот элемента, различающихся по количеству молекул воды. **Орто-** соответствует кислоте с большим количеством молекул воды, **мета-** – с меньшим:

- H_3BO_3 – ортоборная кислота,
- H_3PO_4 – ортофосфорная кислота,
- HPO_3 – метафосфорная кислота,
- H_4SiO_4 – ортокремниевая кислота,
- H_2SiO_3 – метакремниевая кислота.

Названия некоторых оксокислот и их солей:

Формула	Название кислоты	Название соли
H_3BO_3	(орто) борная	(орто) борат
H_2CO_3	угольная	карбонат
$HOCN$	циановая	цианат
H_4SiO_4	ортокремниевая	ортосиликат
H_2SiO_3	(мета) кремниевая	(мета) силикат
HNO_3	азотная	нитрат
HNO_2	азотистая	нитрит
H_3PO_3	(орто) фосфористая	(орто) фосфит
H_3PO_4	(орто) фосфорная	(орто) фосфат
HPO_3	(мета) фосфорная	(мета) фосфат
$H_4P_2O_7$	дифосфорная	дифосфат
H_3AsO_4	мышьяковая	арсенат
H_3AsO_3	мышьяковистая	арсенит
H_2SO_4	серная	сульфат
H_2SO_3	сернистая	сульфит

H_2CrO_4	хромовая	хромат
$H_2Cr_2O_7$	дихромовая	дихромат
$HClO_4$	хлорная	перхлорат
$HClO_3$	хлорноватая	хлорат
$HClO_2$	хлористая	хлорит
$HClO$	хлорноватистая	гипохлорит
$HMnO_4$	марганцевая	перманганат
H_2MnO_4	марганцовистая	манганат

б) Пероксокислоты

Пероксокислоты получают при замещении *оксид-иона* (O^{2-}) в молекуле оксокислоты *пероксид-ионом* (O_2^{2-}). Чтобы назвать пероксокислоту, к названию оксокислоты прибавляется префикс **пероксо-**:

Формула	Название кислоты	Название соли
H_2SO_5	пероксомonosерная (пероксосерная)	пероксосульфат
$H_2S_2O_8$	пероксодисерная	пероксодисульфат
H_2CrO_6	дипероксохромовая	дипероксохромат

в) Тиокислоты

Тиокислоты получают при замещении *оксид-иона* (O^{2-}) в молекуле оксокислоты *сульфид-ионом* (S^{2-}). К названию оксокислоты прибавляется префикс **тио-**:

Формула	Название кислоты	Название соли
$H_2S_2O_3$	тиосерная	тиосульфат
H_3AsS_4	тиомышьяковая	тиоарсенат
H_3AsS_3	тиомышьяковистая	тиоарсенит
$HSCN$	тиоциановая (родановодородная)	тиоцианат (роданид)

г) Бескислородные кислоты

Эти кислоты являются водными растворами бинарных соединений водорода. Если водородные соединения рассматриваются в газообразном

состоянии, то им даются следующие названия:

HF – фтороводород,

HCl – хлороводород,

HBr – бромоводород,

HI – йодоводород,

H_2S – сероводород.

Водные растворы этих веществ являются кислотами и имеют названия:

Формула	Название кислоты	Название соли
HF	фтороводородная (плавиковая)	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	хлорид
HBr	бромоводородная	бромид
HI	йодоводородная	йодид
H_2S	сероводородная	сульфид
H_2Se	селеноводородная	селенид
HCN	циановодородная (синильная)	цианид

Соли

а) Средние соли – соединения, состоящие из атомов металла и кислотных остатков, это продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атомы металлов. В соответствии с традициями русского языка сначала называется электроотрицательная часть соли (анион), затем электроположительная часть (катион). Соотношение компонентов обозначается по системе Штока:

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

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – фосфат кальция,

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа (III),

PbCO_3 – карбонат свинца (II),

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ – цианид ртути (II),

FeCl_2 – хлорид железа (II),

FeCl_3 – хлорид железа (III).

б) Кислые соли – это продукты не полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты. Название образуется путем добавления к названию кислотного остатка префикса «**гидро**». Перед ним с помощью числового префикса указывается количество незамещенных атомов водорода. Например:

NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия,

LiH_2PO_4 – дигидрофосфат лития,

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция,

$\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ – гидросульфат алюминия,

KHS – гидросульфид калия,

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – дигидродифосфат натрия.

в) Основные соли (гидроксидные), оксосоли (оксидные).

К этому типу относятся соли, содержащие анионы OH^- или O^{2-} , связанные с катионом металла. Сначала называется анион, затем префикс **гидроксо-** или **оксо-**, в последнюю очередь называется катион металла. Например:

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – карбонат гидроксомеди (II),

AlOHSO_4 – сульфат гидроксоалюминия,

$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – нитрат дигидроксожелеза (III),

$\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат гидроксожелеза (III),

$(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$ – сульфат гидроксожелеза (II),

ZnOHCl – хлорид гидроксоцинка,

BiONO_3 – нитрат оксовисмута (III),

SbOCl – хлорид оксосурьмы (III),

Hg_2OCl_2 – хлорид оксортути (II).

Двойные соли

В названиях двойных солей, содержащих два различных катиона, в

первую очередь называется анион, катионы перечисляются в алфавитном порядке (в соответствии с русским алфавитом):

KMgF_3 – фторид калия магния,

KNaCO_3 – карбонат калия натрия,

NH_4MgPO_4 – фосфат аммония магния,

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат алюминия калия,

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат аммония железа (III),

$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ – гидрофосфат аммония натрия.

Название двойной соли, содержащей два разных аниона, складывается из названий анионов, которые перечисляются в алфавитном порядке (в соответствии с русским алфавитом) и названия катиона:

CaClOCl (или CaOCl_2) – гипохлорит хлорид кальция,

PbFCl – фторид хлорид свинца (II),

HgNH_2Cl – амид хлорид ртути (II).

Кристаллогидраты

Соли или другие вещества, содержащие кристаллизационную воду, называются так же как и безводные вещества с указанием числа молекул кристаллизационной воды при помощи префиксов **моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-**. Префикс **моно-** можно опускать. Если молекул H_2O больше десяти, то их количество обозначается арабскими цифрами. Например:

$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – гептагидрат сульфата железа (II),

$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – гексагидрат фосфата аммония магния,

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ – 12-гидрат сульфата алюминия калия,

$\text{H}_3\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат ортофосфорной кислоты,

$\text{NaOH} \times 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат гидроксида натрия.

Ионы

Ионы – это отрицательно или положительно заряженные частицы. Ионы, состоящие из атомов одного элемента, называются простыми или элементарными: Cl^- , S^{2-} , I^- , K^+ , Fe^{3+} и др. Сложные ионы – это ионы, состоящие из атомов нескольких элементов, чаще всего это кислотные остатки SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- , CN^- , ион аммония NH_4^+ и др.

а) Катионы

Положительно заряженные ионы следует называть, используя русское название элемента без его изменения. Если элемент проявляет переменную степень окисления, то заряд иона указывается рядом римской цифрой в круглых скобках:

Cu^+ – ион меди (I),

Cu^{2+} – ион меди (II),

Fe^{2+} – ион железа (II),

Fe^{3+} – ион железа (III),

H^+ – ион водорода,

H_3O^+ – ион оксония,

NH_4^+ – ион аммония,

AlOH^{2+} – ион гидроксоалюминия,

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ – ион дигидроксоалюминия,

FeOH^+ – ион гидроксожелеза (II),

FeOH^{2+} – ион гидроксожелеза (III).

б) Анионы

Названия для одноатомных анионов состоят из названия элемента и окончания **-ид**. Такие же названия имеют некоторые многоатомные анионы:

H^- – гидрид-ион,

F^- – фторид-ион,

Cl^- – хлорид-ион,

OH^- – гидроксид-ион (но не гидроксил-ион; термин гидроксил сохраняется для нейтральной или положительно заряженной группы НО),

HS^- – гидросульфид-ион,

S_2^{2-} – дисульфид-ион,

NH_2^- – амид-ион,

CN^- – цианид-ион,

O_2^{2-} – пероксид-ион,

O^{2-} – оксид-ион.

Названия для других многоатомных анионов должны состоять из корня латинского названия центрального атома с окончанием **-ат** или **-ит**. Окончание **-ит** употребляется, чтобы обозначить более низкую степень окисления.

Например:

NO_3^- – нитрат-ион,

NO_2^- – нитрит-ион,

SO_4^{2-} – сульфат-ион,

SO_3^{2-} – сульфит-ион,

PO_3^- – метафосфат-ион,

PO_4^{3-} – ортофосфат-ион,

HPO_4^{2-} – гидрофосфат-ион,

H_2PO_4^- – дигидрофосфат-ион,

$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – дифосфат-ион,

$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ – дигидродифосфат-ион,

PO_3^{3-} – ортофосфит-ион.

Тема:

Строение электронных оболочек атомов. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Периодическая система химических элементов – графическое выражение периодического закона Д. И. Менделеева. Периодический закон в формулировке Менделеева: **свойства простых тел, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины их атомных весов.**

Современная формулировка связывает периодичность в изменении свойств элементов и их соединений с зарядом ядра атомов элементов: **свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомного ядра.** Свойства элементов периодически повторяются, потому что периодически повторяются структуры валентных электронных оболочек их атомов.

Конструкция периодической системы (периоды, группы, подгруппы) отражает строение электронных оболочек. Поэтому, чтобы понять связь между строением атома и его положением в периодической системе, необходимо познакомиться со строением атома.

Современная теория строения атома основана на законах, описывающих движение и взаимодействие микрочастиц (квантовая или волновая механика).

В 1900 г. М. Планк предложил теорию квантов, которая впоследствии была дополнена А. Эйнштейном: энергия излучается, передается и поглощается определенными порциями – квантами. Энергия каждого кванта равна: $E = h\nu$.

Развивая теорию квантов, Луи де Бройль (1924 г.) ввел понятие о корпускулярно-волновом дуализме (*dualis – лат. двойной, двойственный*). Он отметил, что для фотонов должны выполняться два основных уравнения: Планка – $E = h\nu$ и Эйнштейна – $E = mc^2$.

Комбинируя эти уравнения и используя формулу:

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

где λ – длина волны, ν – частота излучения и c – скорость света,

Луи де-Бройль нашел, что:

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

Затем он высказал гипотезу о том, что движение субатомных частиц, таких, как электрон, связано с волновым движением. Длина волны его может быть определена по уравнению, аналогичному уравнению Луи де-Бройля:

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

где m и v – масса и скорость электрона.

Следовательно, не только световые волны ведут себя как поток малых частиц, но и потоки малых частиц, таких как электроны, ведут себя подобно волнам.

Двойственную природу микрочастиц объясняет принцип неопределенности Гейзенберга (1927 г.): невозможно одновременно определить и скорость, и положение микрочастицы (ее координаты).

Это хорошо иллюстрирует «воображаемый эксперимент». «Наблюдая» электрон под «идеальным» микроскопом в лучах света короткой длины волны, состоящем из фотонов высокой энергии, можно точно определить положение электрона. Однако его скорость определить было бы невозможно, т. к. она тотчас же изменится от столкновения с фотоном высокой энергии. Если снизить энергию фотона, то влияние столкновений уменьшится. Однако это приведет к увеличению длины волны света и уменьшению разрешающей способности микроскопа, при этом положение электрона будет определяться менее точно, т. к. дифракционная ошибка микроскопа больше при больших длинах волн.

Таким образом, при использовании длинных волн можно знать точно скорость электрона, но не его положение, а при коротких – положение

электрона, но не его скорость. Траекторию электрона определить с математической точностью нельзя, вместо этого существует полоса неопределенности, в которой движется электрон. Это движение имеет волновой характер. *Область атома, в пределах которой пребывает электрон, называется орбиталью* (в отличие от орбиты, которая подразумевает точную траекторию тела).

Поэтому поведение электрона в атоме можно объяснить на основе уравнения волнового движения, основного уравнения квантовой механики, предложенного Шредингером (1927 г.):

$$H = E \psi,$$

где H – (оператор Гамильтона) – кинетическая и потенциальная энергия системы в общем виде, E – числовое значение энергии для любого заданного значения, ψ – («пси») функция пространственных координат (x, y, z) .

Это волновое уравнение описывает свойства трехмерной стоячей волны, которая является удобным представлением для характеристики состояния электрона в атоме.

Поскольку функция $y(x)$ в линейном волновом уравнении представляет амплитуду двумерной волны, то функция $\psi(x, y, z)$ – это амплитуда трехмерной волны.

Каково химическое значение этого? Волновая теория измеряет интенсивность излучения квадратом амплитуды. Теория микрочастиц (фотонов, электронов) связывает интенсивность с плотностью потока частиц. А плотность потока частиц (микрочастиц) можно связать с вероятностью их нахождения в данном объеме. Сочетание этих идей приводит к выводу, что $\psi^2 dx, dy, dz$ (или $\psi^2 dv$) можно принять за меру вероятности нахождения электрона в малом элементе объема, окружающем точку с пространственными координатами x, y, z . Иначе, $\psi^2 dv$ – мера электронной плотности в объеме dv .

Например, пусть $\psi^2 dv = 0,9$. Это значит, что 0,9 – доля массы и заряда электрона, которая сосредоточена в рассматриваемом объеме.

ψ – представляет собой сложную функцию:

$$\psi = f_1(n,l) \times f_2(l,m) \times f_3(m)$$

Полное решение волнового уравнения для атома водорода приводит к определению величин n , l , m , характеризующих состояние электрона в атоме.

Эти величины n , l и m называют квантовыми числами электрона:

n – *главное квантовое число*

l – *побочное или орбитальное квантовое число*

m – *магнитное квантовое число*

Дальнейшее развитие теории показало необходимость введения для характеристики электрона в атоме четвертого квантового числа – **спинового (s)**, которое не выводится из уравнения Шредингера.

Квантовые числа определяют энергию электрона, описывают его орбитали, их размер, форму и ориентацию относительно осей координат.

Орбиталью называют область атома, в которой движется электрон с данными значениями n , l , m .

Результаты, полученные для атома водорода, могут быть распространены и на более сложные атомы.

Главное квантовое число (n) определяет общий запас энергии электрона, поэтому говорят, что *электроны, характеризующиеся одним и тем же главным квантовым числом, находятся в одном и том же энергетическом уровне*. Для главного квантового числа возможны следующие значения:

$$1, 2, 3, 4, 5, 6, 7... \infty$$

Побочное (орбитальное) квантовое число (l) определяет форму орбитали. Оно может иметь следующие значения:

$0, 1, 2 \dots (n-1)$, т. е. его максимальное значение на единицу меньше данного значения n .

Для обозначения побочного квантового числа обычно используют строчные латинские буквы s ($l=0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$), g ($l=4$) ...

Согласно квантомеханическим расчетам:

s-орбитали имеют форму шара,

p-орбитали – форму «гантели»,

d-орбитали – двух пересекающихся «гантелей»,

f-орбитали имеют более сложную форму.

Энергия электрона, хотя и в меньшей мере, зависит от побочного квантового числа. Поэтому говорят, что *электроны, характеризующиеся одним и тем же побочным квантовым числом, принадлежат к одному и тому же подуровню энергии*. Число подуровней энергии равно номеру энергетического уровня. Например, энергетический уровень с $n=1$ содержит только один подуровень – s, энергетический уровень с $n=2$ – два подуровня – s и p, энергетический уровень с $n=3$ – три подуровня – s, p, d и т. д. Однако для известных элементов в невозбужденном состоянии атомов больше четырех подуровней не заполняется электронами.

Магнитное квантовое число (m) характеризует ориентацию орбиталей относительно осей координат, оно принимает значения от $-l$ до $+l$ (...-2, -1, 0, +1,+2...).

Число значений магнитного квантового числа зависит от побочного квантового числа и равно:

$$X_m = 2l + 1$$

Величина $(2l+1)$ указывает на число орбиталей с данным значением l . Так, если $l=0$, то число орбиталей равно единице, если $l=1$, то число орбиталей с одинаковой формой равно трем и т. д.

Спиновое квантовое число (s) принимает значения $+1/2$ и $-1/2$. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг своей оси. Оно может осуществляться по часовой или против часовой стрелки.

Однако согласно волновой механике, не обязательно считать, что электрон в действительности испытывает физическое вращение. Просто электрон ведет себя так, будто обладает дополнительной степенью свободы, которая может иметь только одно значение из двух возможных.

Порядок заполнения электронами энергетических уровней, подуровней, энергетических ячеек (орбиталей) подчиняется принципу наименьшей энергии, правилу Хунда и запрету Паули. Принцип наименьшей энергии состоит в

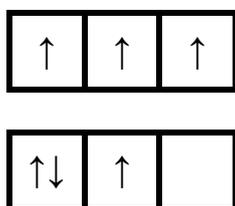
том, что электроны заполняют орбитали в порядке возрастания энергии уровней и подуровней:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s$$

Если электроны в атоме занимают орбитали с наименьшей энергией, состояние атома называется основным или невозбужденным.

В пределах энергетического подуровня электроны распределяются так, что абсолютное значение их суммарного спина имеет максимальное значение (**правило Хунда**). Например, если в p-подуровне находятся три электрона, то можно представить два способа их размещения:

$$l = +1, 0, -1$$



Здесь квантовая ячейка обозначает орбиталь, стрелка – электрон, направление стрелки – ориентацию спина, пара стрелок – электроны с противоположными спинами.

В первом случае суммарный спин равен 1,5 ($+1/2 + 1/2 + 1/2$), а во втором равен 0,5 ($+1/2 - 1/2 + 1/2$). Следовательно, по правилу Хунда разрешается первый способ размещения.

Согласно **запрету Паули** в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковые. Таким образом, запрет Паули определяет число электронов, которое может находиться на каждом энергетическом уровне, подуровне и орбиталях.

Так как число энергетических подуровней в каждом энергетическом уровне равно значению n , то для данного значения l возможно $2l+1$ значений m , а спиновое квантовое число может иметь одно из двух значений $+1/2$ или $-1/2$, то возможны $2(2l+1)$ различных комбинаций четырех квантовых чисел.

Таким образом, емкость орбитали – 2 электрона, энергетического подуровня $2(2l+1)$ электронов, а емкость уровня $2n^2$ электронов.

Например, если $n=2$, то это значит, что во втором энергетическом уровне может находиться $2 \times 2^2 = 8$ электронов, а если $l=3$, то емкость подуровня равна $2(2 \times 3 + 1) = 14$ электронам.

Распределение электронов в атоме изображают электронной формулой (электронной конфигурацией). При этом главные квантовые числа обозначают арабскими цифрами, побочные – маленькими латинскими буквами, а количество электронов на подуровнях – цифрой в виде показателя степени. Порядок составления электронной формулы соответствует заполнению электронами орбиталей, однако, каждый подуровень должен находиться в своем уровне.

Например, электронная формула атома алюминия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ показывает, что 13 электронов (сумма показателей: $2+2+6+2+1$) занимают три энергетических уровня, что соответствует третьему периоду периодической системы. Причем первый и второй энергетические уровни заняты максимально возможным числом электронов: 2 (2×1^2) и 8 (2×2^2), а третий – внешний – имеет три электрона. Эти электроны являются валентными и их число (три) указывает на номер группы.

В зависимости от характера заполнения электронами орбиталей элементы делятся на 4 семейства (блока): s-, p-, d- и f-семейства.

s-Семейство составляют элементы, в атомах которых очередной электрон занимает s-орбиталь внешнего энергетического уровня. К ним относятся элементы главных подгрупп I и II групп, а также водород и гелий. Валентные электроны занимают s-орбиталь внешнего энергетического уровня: $\dots ns^{1+2}$.

Примеры:	
I группа	II группа
${}_3\text{Li} \quad 1s^2 2s^1$	${}_4\text{Be} \quad 1s^2 2s^2$
${}_{11}\text{Na} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	${}_{12}\text{Mg} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
${}_{19}\text{K} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	${}_{20}\text{Ca} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

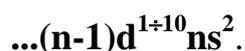
Очередные электроны – третий у атома Li, одиннадцатый у Na и т. д. занимают s-орбиталь внешнего энергетического уровня: второго у атома Li, третьего у атома Na и т. д. Число валентных электронов равно номеру группы.

p-Семейство составляют элементы, в атомах которых очередной электрон занимает p-орбиталь внешнего энергетического уровня. К ним относятся элементы главных подгрупп III-VIII групп. Валентные электроны занимают s- и p-орбитали внешнего энергетического уровня: $...ns^2 np^{1+6}$.

Примеры:	
III группа	VII группа
${}_5\text{B} \quad 1s^2 2s^2 2p^1$	${}_{10}\text{Ne} \quad 1s^2 2s^2 2p^6$
${}_{13}\text{Al} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	${}_{18}\text{Ar} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
${}_{31}\text{Ga} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	${}_{36}\text{Kr} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Очередные электроны – пятый у атома B, тринадцатый у атома Al, тридцать шестой у атома Kr и т. д. занимают p-орбиталь внешнего энергетического уровня: второго у атома B, третьего у атома Al, четвертого у атома Kr и т. д. Число валентных электронов равно номеру группы.

K d-семейству относятся элементы, в атомах которых очередной электрон занимает d-орбиталь предвнешнего энергетического уровня:



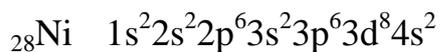
К ним относятся элементы побочных подгрупп всех групп. Валентные электроны занимают s-орбитали внешнего энергетического уровня и d-орбитали – предвнешнего. Сумма их равна номеру группы.

Примеры:	
III группа	VII группа
${}_{21}\text{Sc} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	${}_{25}\text{Mn} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
${}_{39}\text{Y} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$	${}_{43}\text{Tc} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$

У элементов III группы скандия и иттрия 3 валентных электрона; у

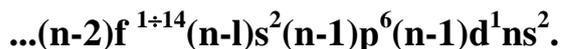
элементов VII группы марганца и технеция – 7.

Исключение составляют некоторые элементы VIII группы, например:



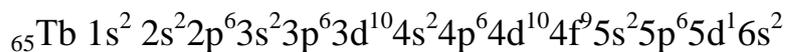
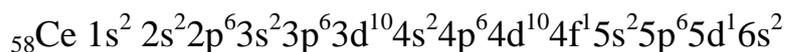
У никеля в s- и d-подуровнях 10 электронов, т. е. больше, чем номер группы.

К f-семейству относятся элементы, в атомах которых очередной электрон занимает f-орбиталь третьего снаружи энергетического уровня:



К ним относятся элементы вторых побочных подгрупп (лантаноиды и актиноиды). Валентные электроны в их атомах занимают s-орбиталь внешнего, d-орбиталь предвнешнего и f-орбиталь третьего снаружи энергетических уровней.

Примеры:



Деление элементов на четыре семейства по строению электронных оболочек их атомов, т. е. по характеру заполнения орбиталей, позволяет лучше уяснить причину деления групп периодической системы на подгруппы.

Группа – понятие широкое. В одну группу входят мало похожие элементы, например, натрий и медь (I группа), хлор и марганец (VII группа) и т. д.

Группа – это вертикальный ряд элементов, атомы которых имеют одинаковое число валентных электронов, равное номеру группы.

Элементы одной группы имеют одинаковую высшую степень окисления.

Например:

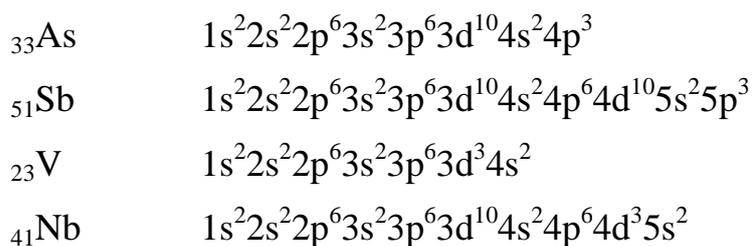
a) Cl^{+7} [HClO_4 – хлорная кислота] и Mn^{+7} [HMnO_4 – марганцевая кислота],

b) P^{+5} [P_2O_5 – оксид фосфора (V)] и V^{+5} [V_2O_5 – оксид ванадия (V)].

Большим сходством обладают элементы, принадлежащие к одной подгруппе (щелочные металлы, галогены и др.).

Подгруппой называется вертикальный ряд элементов, атомы которых

обладают не только одинаковым числом валентных электронов, но и сходной структурой электронных оболочек:



Элементы As, Sb, V и Nb принадлежат одной группе (V) и имеют одинаковое число валентных электронов равное пяти, но их валентные электроны занимают различные орбитали. У элементов, принадлежащих к одной подгруппе (элементов-аналогов), As и Sb (главная подгруппа), V и Nb (побочная подгруппа), валентные электроны занимают аналогичные орбитали.

Подгруппы периодической системы делятся на 3 категории:

1. Главные.
2. Побочные.
3. Вторые побочные (лантаноиды и актиноиды).

Главные подгруппы образуют элементы, в атомах которых очередные электроны занимают s- и p-орбитали. Так как емкость s- и p-орбиталей равна 8 электронам, то возможно образование только восьми главных подгрупп. Поскольку s-подуровень появляется уже в первом энергетическом уровне, то главные подгруппы появляются, начиная с 1 (водород и гелий) и 2 периодов.

Побочные подгруппы состоят из элементов, в атомах которых очередные электроны занимают d-орбитали. Поскольку емкость d-орбиталей равна 10 электронам, то образуется 10 побочных подгрупп. d-Орбитали появляются в третьем энергетическом уровне. Но занимают их электроны только тогда, когда в атоме появляется четвертый энергетический уровень. Поэтому побочные подгруппы появляются в 4 периоде.

Лантаноиды и актиноиды – это элементы, в атомах которых очередные электроны занимают f-орбитали, и, поскольку емкость f-орбиталей равна 14 электронам, то образуется 14 вторых побочных подгрупп. Электроны занимают f-орбитали тогда, когда атом имеет шесть энергетических уровней, поэтому

вторые побочные подгруппы появляются только в 6 и 7 периодах.

Таким образом, с каждым новым четным периодом (2, 4, 6) появляется новая категория подгрупп.

Формирование побочных подгрупп начинается с III группы периодической системы (Sc, Y, La, Ac), а заканчивается во II группе (Zn, Cd, Hg), поэтому счет побочных подгрупп следует начинать с III группы, а не с I группы.

VIII группа имеет три побочных подгруппы:

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

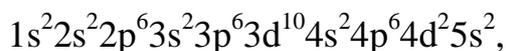
Ее главную подгруппу составляют благородные (инертные газы).

Кроме группы и подгруппы важным элементом структуры периодической системы является период.

Период – это горизонтальный ряд элементов, атомы которых имеют одно и то же число энергетических уровней, равное номеру периода.

Зная распределение электронов в атоме, можно определить положение элемента в периодической системе и, следовательно, его свойства. И, наоборот, зная положение элемента в периодической системе, можно записать электронную конфигурацию атома.

Например, если распределение электронов в атоме такое, как показано в следующей электронной формуле:



то можно сделать вывод, что данный элемент находится в 5 периоде (пять энергетических уровней) в IV группе (четыре валентных электрона), элемент принадлежит побочной подгруппе (d-семейству элементов, т.к. очередной электрон занимает d-орбиталь).

Порядковый номер элемента – 40 (сумма электронов: $2+2+6+2+6+10+2+6+2+2$). Следовательно, электронная формула принадлежит элементу цирконию.

Физический смысл периодического изменения свойств элементов составляет периодическая повторяемость определенных типов электронных конфигураций атомов с увеличением заряда ядра.

Периодическая система представляет собой следствие фундаментальных физических закономерностей, которым подчиняется строение атома. ***Периодический характер изменения свойств атомов (орбитальные радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность).***

Орбитальный радиус ($r_{орб.}$) – расстояние от ядра до граничной поверхности наименее связанного с ядром электрона. В пределах периода величина орбитальных радиусов с возрастанием заряда ядра уменьшается, достигая минимального значения у атомов благородных газов. Такой характер изменения объясняется электронным сжатием, т. к. в пределах периода число электронных слоев остается постоянным, а заряд ядра увеличивается. При переходе к новому периоду возникает новый квантовый слой (энергетический уровень) и радиус резко возрастает.

В пределах главных подгрупп I и II групп короткопериодного варианта ПС радиусы атомов при переходе от периода к периоду увеличиваются, что обусловлено увеличением числа электронных слоев. В пределах главных подгрупп III-VIII групп и побочных подгрупп изменение радиусов происходит в соответствии с закономерностью, называемой вторичной периодичностью. Вторичная периодичность была открыта русским ученым Е. В. Бироном в 1915 году и интерпретирована С. А. Щукаревым в 1953 году. Особенно четко изменение орбитальных радиусов в соответствии с явлением вторичной периодичности проявляется у р-элементов III группы ПС. При переходе от бора к алюминию $r_{орб.}$ увеличивается, т. к. увеличивается число электронных слоев; при переходе от алюминия к галлию происходит незначительное уменьшение радиуса. С. А. Щукарев объясняет это d-сжатием, т. к. перед галлием впервые в системе появляются элементы, у которых формируется d-подуровень. При переходе от галлия к индию радиус увеличивается, т. к. на его величину

большее влияние оказывает появление нового электронного слоя; при переходе от индия к таллию радиус вновь изменяется незначительно, что объясняется f-сжатием, т.к. в шестом периоде появляются элементы, у которых формируется f-подуровень. Таким образом, помимо основной периодичности в ПС проявляется и вторичная периодичность.

Энергия ионизации (энтальпия ионизация) – энергия, которая необходима для отрыва электрона от изолированного невозбужденного атома. Измеряется в единицах энергии и характеризует способность атомов к отдаче электронов. Очевидно, что чем меньше эта величина, тем сильнее выражены восстановительные свойства атома. На величину энергии ионизации влияют величина орбитального радиуса, эффекты экранирования и проникновения электронов к ядру. В пределах периодов основным фактором является величина орбитального радиуса. Чем он меньше, тем ближе электрон к ядру, тем больше энергия ионизации. Поэтому в пределах периодов энергия ионизации минимальна для элементов, начинающих период (щелочные и щелочноземельные металлы), и максимальна у благородных газов. Однако и в этом случае наблюдается отклонение от общей закономерности, что проявляется в явлении дополнительной периодичности. Так, в пределах II периода при переходе от бериллия к бору и от азота к кислороду обнаруживается, что энергия (энтальпия) ионизации бериллия больше, чем у бора, а у азота больше, чем у кислорода. Объясняется это тем, что завершённый подуровень или подуровень, заполненный на половину, более устойчив и отрыв электронов требует большей энергии.

В пределах главных подгрупп I и II группы ПС на величину энергии ионизации основное влияние оказывает величина орбитального радиуса, поэтому от периода к периоду она уменьшается. В случае главных и побочных подгрупп остальных групп системы изменение энергии ионизации подчиняется вторичной периодичности.

Влияние эффектов проникновения и экранирования ядра электронами на величину энергии ионизации особенно четко проявляется при сравнении

энергий ионизации и, соответственно, свойств атомов элементов главных и побочных подгрупп – I-II групп ПС. Эти эффекты связаны и приводят к уменьшению заряда ядра, т. е. создают экран, который ослабляет притяжение электронов к ядру. Наиболее сильным экранирующим действием обладает конфигурация $(n-1)s^2(n-1)p^6$, если конфигурация представлена d-электронами, то экранирующий эффект незначителен. Это объясняется тем, что s-электроны и в несколько меньшей степени p-электроны способны проникать к ядру, тем самым уменьшая его заряд; d- и f-электроны проникающим эффектом не обладают и соответственно не экранируют ядро.

Для каждого атома различают несколько значений энергии ионизации I_1 , I_2 , $I_3...$ и т. д. Практически их столько, сколько электронов в атоме. С возрастанием порядкового номера электрона энергия ионизации увеличивается. Поэтому обычно рассматривают энергию ионизации первого электрона.

К периодически изменяющимся свойствам атомов относится **средство к электрону** – это энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к изолированному атому. Средство к электрону максимально у p-элементов VII группы и минимально у благородных газов. Средство к электрону определено не для всех атомов ПС. Для типичных неметаллов средство атомов к двум и более электронам всегда отрицательно. Поэтому многозарядные отрицательные ионы не существуют (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и др.).

Электроотрицательность (ЭО или χ) – способность химически связанного атома притягивать электроны. Широко используется относительная шкала электроотрицательностей, предложенная Л. Поллингом. В соответствии с этой шкалой электроотрицательность лития принимается равной единице. Наименьшее значение электроотрицательности у атомов щелочных металлов и максимально у галогенов. Самый электроотрицательный элемент – фтор. Таким образом, в пределах периодов ЭО увеличивается, а в пределах групп уменьшается.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Перечислите основные постулаты квантовой механики.
2. Что называется орбиталью?
3. Охарактеризуйте 4 квантовых числа n , l , m , s . Какие из них характеризуют атомную орбиталь?
4. Размер, форма и направленность атомных орбиталей.
5. Квантовый слой (уровень), подуровень.
6. Каким закономерностям подчиняется формирование электронных оболочек атомов?
7. В чем заключается принцип наименьшей энергии?
8. Сформулируйте запрет Паули.
9. В чем смысл правила Гунда?
10. Электроны валентного слоя некоторого атома имеют следующие значения 4 квантовых чисел: $n=6$, $l=0$, $m=0$, $s= +1/2$ и $-1/2$, $n=5$, $l=2$, $m=\pm 1, 0$, s – три значения $+1/2$. В каком периоде, группе, подгруппе находится элемент? Составьте электронную формулу атома. К какому семейству элементов он относится?
11. В p -орбиталях 5 квантового слоя атома содержится 4 электрона. Противоречит ли это запрету Паули?
12. Напишите в общем виде формулу атомов s -, p -, d -элементов.
13. В p -подуровне 5 уровня находится 3 электрона. Какие значения 4 квантовых чисел характеризуют их состояние?
14. Что общего у атомов элементов хлора и марганца?
15. Электронная формула валентного слоя некоторого атома имеет вид $\dots 4s^2 4p^3$. В каком периоде, группе, подгруппе находится этот элемент? Охарактеризуйте его свойства (металл или неметалл, характер высшего оксида и соответствующего ему гидроксида).
16. Структура валентного электронного слоя атома выражается формулой $\dots 5s^2 5p^6$. Определите порядковый номер и название элемента. Ответ мотивируйте.

исходных атомов. *Мерой прочности химической связи является энергия связи, под которой понимают энергию, выделяющуюся при образовании связи между атомами.* Она измеряется в единицах энергии, чаще в кДж на моль. Например, энергия связи Н-Н в молекуле водорода равна 455 кДж/моль; это означает, что при образовании 1 моль газообразных молекул водорода из двух моль атомов выделяется 455 кДж. Такое же количество энергии необходимо затратить, чтобы разрушить связи между атомами водорода в 1 моль молекул водорода. Если молекула (частица) многоатомна и содержит одинаковые связи (например, молекула воды, аммиака), рассчитывается средняя энергия связи в пересчете на 1 моль, как частное от деления энергии образования 1 моль этого вещества из изолированных атомов на число связей. Энергия связи может быть определена экспериментально, а также рассчитана теоретически при помощи волнового уравнения Шредингера. Точно решить волновое уравнение для такой сложной системы как молекула, практически невозможно, поэтому используют различные приближения: метод валентных схем (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО). Эти методы применяются для описания ковалентной связи. **Ковалентная связь** – это связь, которая возникает за счет образования одной или нескольких общих электронных пар.

Метод валентных схем (связей)

Метод валентных схем (ВС) был предложен в 1927 году В. Гейтлером и Ф. Лондоном, а позднее развит Л. Поллингом и Д. Слейтером и др.

Основные положения метода ВС:

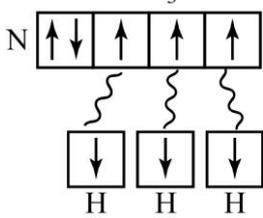
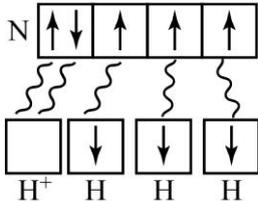
1. Одиночные электроны с антипараллельными спинами образуют одну двухцентровую связь; все связи в молекуле (частице) можно представить комбинацией таких связей.
2. При образовании химической связи происходит перекрывание атомных орбиталей взаимодействующих атомов, в межъядерном пространстве увеличивается электронная плотность, атомы притягиваются друг к другу, что приводит к уменьшению потенциальной энергии системы.

3. Химическая связь образуется в направлении максимального перекрытия электронных орбиталей взаимодействующих атомов.

Комбинация двухэлектронных, двухцентровых связей, отражающая электронную структуру молекулы, называется **валентной схемой**. Т.к. электронная пара динамична, то для описания молекулы следует принять не одну, а несколько валентных схем, каждая из которых реализуется с определенной вероятностью.

Механизм образования химической связи

Считают, что существует два механизма образования химической связи – обменный и донорно-акцепторный. При обменном механизме каждый атом предоставляет на образование одной связи по одному электрону, при донорно-акцепторном – один атом-донор предоставляет неподделенную пару электронов, а другой – акцептор предоставляет свободную орбиталь. Например, образование связи по обоим механизмам можно представить электронно-структурными (электронно-графическими) формулами:

обменный механизм	обменный и донорно-акцепторный механизм
<p style="text-align: center;">NH₃</p> 	<p style="text-align: center;">NH₄⁺</p> 

К свойствам ковалентной связи относят ее насыщенность и направленность.

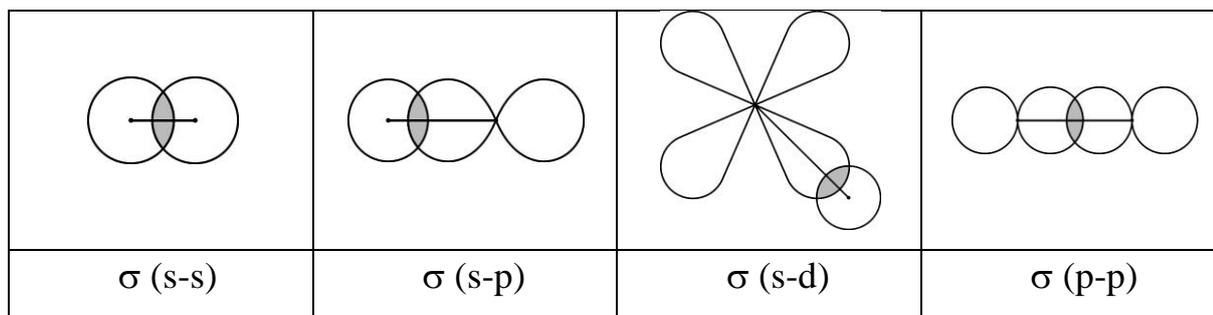
Насыщенностью ковалентной связи называют способность атомов образовывать строго определенное число связей. Общее число ковалентных связей, которые способен образовать конкретный атом, ограничено. Оно определяется числом тех валентных орбиталей, использование которых для

образования связей энергетически выгодно. Насыщаемость определяет состав (стехиометрию) молекулярных химических соединений.

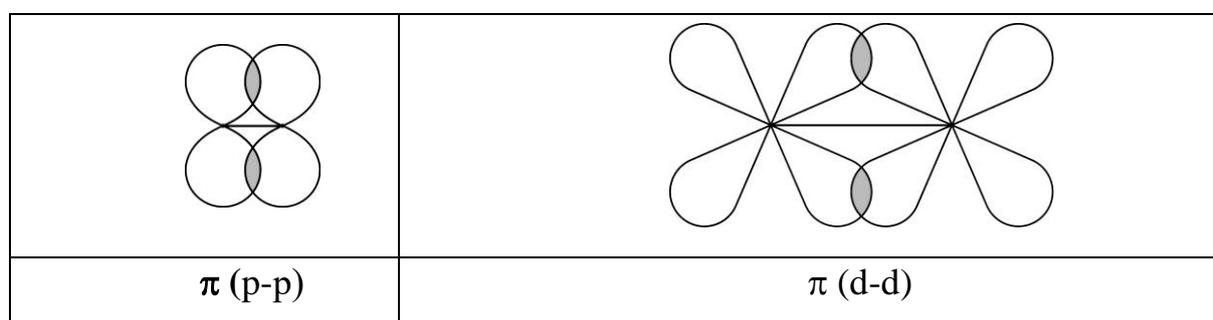
Образование ковалентной связи является результатом перекрывания валентных электронных орбиталей взаимодействующих атомов. Такое перекрывание возможно только при определенной взаимной ориентации электронных орбиталей в пространстве. **Направленностью** ковалентной связи называют способность атомов образовывать ковалентную связь в строго определенном направлении. Пространственная направленность ковалентной связи определяет химическое и кристаллическое строение вещества.

Наряду с энергией важными характеристиками ковалентной связи являются длина связи и валентный угол. **Длина связи** – расстояние между центрами ядер атомов в молекуле (частице), когда силы притяжения уравновешены силами отталкивания, и энергия системы достигает минимального значения. Длина связи, как и энергия связи, может быть определена экспериментально и рассчитана теоретически по уравнению Шредингера. *Чем меньше длина связи, тем больше энергия связи, тем прочнее связь.* **Валентный угол** – угол, образуемый линиями связи. Линия связи – воображаемая линия, соединяющая ядра химически связанных атомов. Валентный угол является геометрической характеристикой ковалентной связи, определяет ее направленность и пространственную конфигурацию молекул, ионов и др. частиц. Наиболее распространены значения валентных углов равные 90° ; $109,5^\circ$, 120° ; 180° или близкие к ним.

По характеру перекрывания атомных орбиталей различают σ -, π -связи. **σ -Связь** характеризуется осевым (аксиальным) перекрыванием атомных орбиталей, т. е. область перекрывания атомных орбиталей находится на линии связи. Этот тип связи возникает при перекрывании двух s-орбиталей, двух p-орбиталей, s- и p-орбиталей, s- и d-орбиталей:



При боковом (лоторальном) перекрывании орбиталей образуется **π -связь**, в этом случае область перекрывания орбиталей находится по обе стороны от линии связи. Известна π (p-p) и π (d-d)-связь.

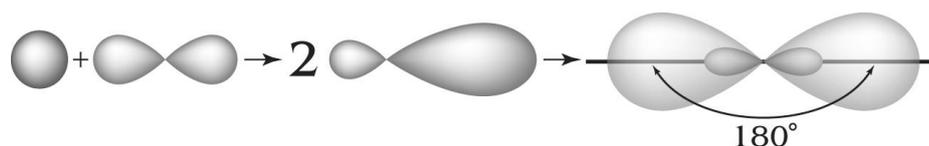


При образовании σ -связи область перекрывания атомных орбиталей больше, чем при образрвании π -связи. Поэтому энергия σ -связи всегда больше, чем π -связи. Геометрически между двумя атомами может возникнуть только одна σ -связь, все остальные будут π -связями. Если между атомами возникает более одной связи, то они называются кратными. Так в молекуле азота кратность связи равна трем ($\text{N}\equiv\text{N}$). При этом одна связь – σ , а две другие – π -связи. Наличие кратных связей объясняет высокую энергию связи в молекуле азота, равную 944,68 кДж/моль.

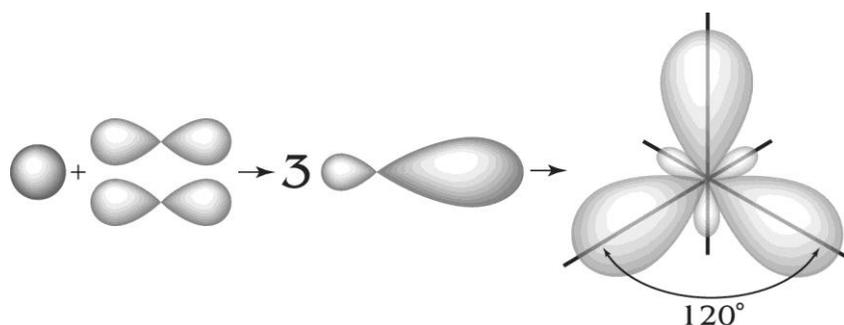
Часто теоретически рассчитанные параметры химической связи – энергия, длина и валентный угол не совпадают с экспериментально найденными. Для объяснения этого Л. Полингом была использована концепция (т. е. способ рассмотрения какого-либо явления) гибридизации атомных орбиталей. Под гибридизацией понимают выравнивание формы и энергии атомных орбиталей, которая происходит в момент образования химических связей. Гибридизация не является реальным процессом. Это удобный способ

объяснения несоответствия теоретических расчетов экспериментальным данным. Например, теоретически следует ожидать, что валентный угол в молекуле воды должен составлять, как и в сероводороде, 90° . Однако, он составляет $104,5^\circ$ и близок к тетраэдрическому, который равен $109,5^\circ$. Объяснить это несоответствие можно, исходя из предположения, что орбитали кислорода в молекуле воды находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и в результате взаимного отталкивания поворачиваются к вершинам правильного тетраэдра. Из четырех гибридных орбиталей связи образуют две орбитали, а в двух других – находятся неподеленные электронные пары. В результате взаимного отталкивания этих орбиталей тетраэдрический угол искажается и становится равным $104,5^\circ$. Встречаются следующие типы гибридизации sp , sp^2 , sp^3 , dsp^2 , ds , d^3s , d^2sp^3 и др.

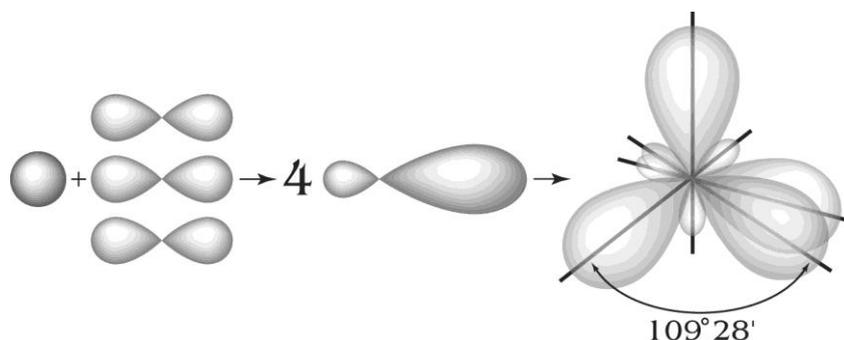
При **sp -гибридизации** происходит выравнивание формы и энергии одной s - и одной p -орбиталей. Получаются две гибридные орбитали, которые располагаются под углом 180° . При таком расположении области наибольшей электронной плотности гибридных орбиталей максимально удалены друг от друга. Частицы, образованные такими орбиталями, имеют линейную (палочковидную) форму:



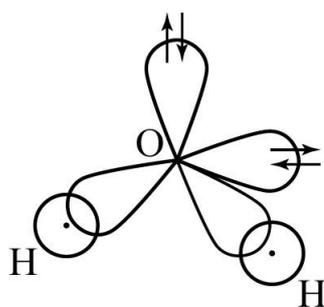
В случае **sp^2 -гибридизации** выравнивается форма и энергия одной s - и двух p -орбиталей, в результате получают три одинаковых по форме и энергии орбитали, которые располагаются в одной плоскости. При этом области наибольшей электронной плотности орбиталей повернуты к вершинам правильного треугольника, поэтому частицы, образованные такими орбиталями, имеют форму правильного треугольника, с валентным углом 120° :



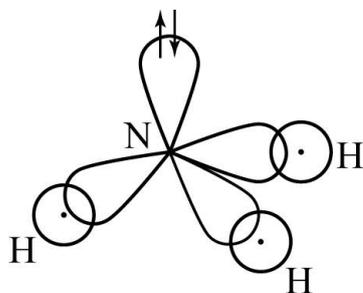
Для sp^3 -гибридизации характерно выравнивание формы и энергии четырех орбиталей: одной s- и трех p-орбиталей. В результате образуются четыре равноценные орбитали, которые располагаются в пространстве, ориентируясь к вершинам тетраэдра. Угол между орбиталями соответствует тетраэдрическому и равен $109,5^\circ$. Частицы, образованные такими орбиталями, имеют форму тетраэдра:



Таким образом, при sp -гибридизации орбиталей атома частица имеет линейную (палочковидную) форму, валентный угол соответствует 180° ; при sp^2 -гибридизации орбиталей атома частица имеет форму треугольника, валентный угол составляет 120° ; в случае sp^3 -гибридизации орбиталей атома частица имеет форму тетраэдра с валентным углом, равным $109,5^\circ$. Изложенное справедливо для частиц, в образовании которых участвуют все гибридные орбитали. Однако встречаются случаи, когда в образовании связей участвуют не все гибридные орбитали. Например, как отмечалось, при образовании молекулы воды из четырех гибридных орбиталей кислорода связи образуют только две орбитали, две несвязанные орбитали содержат по два спаренных электрона. Между этими орбиталями усиливается отталкивание и тетраэдрический угол искажается, становится равным $104,5^\circ$. Молекула воды имеет уголковую форму:



В образовании молекулы аммиака также участвуют не все орбитали азота, находящиеся в состоянии sp^3 -гибридизации, а лишь три. В орбитали, которая не участвует в образовании связи, находится неподеленная пара электронов, поэтому валентный угол искажается, но меньше, чем в воде, и составляет $107,5^\circ$. Молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды с орбиталью, содержащей неподеленную пару электронов в вершине:

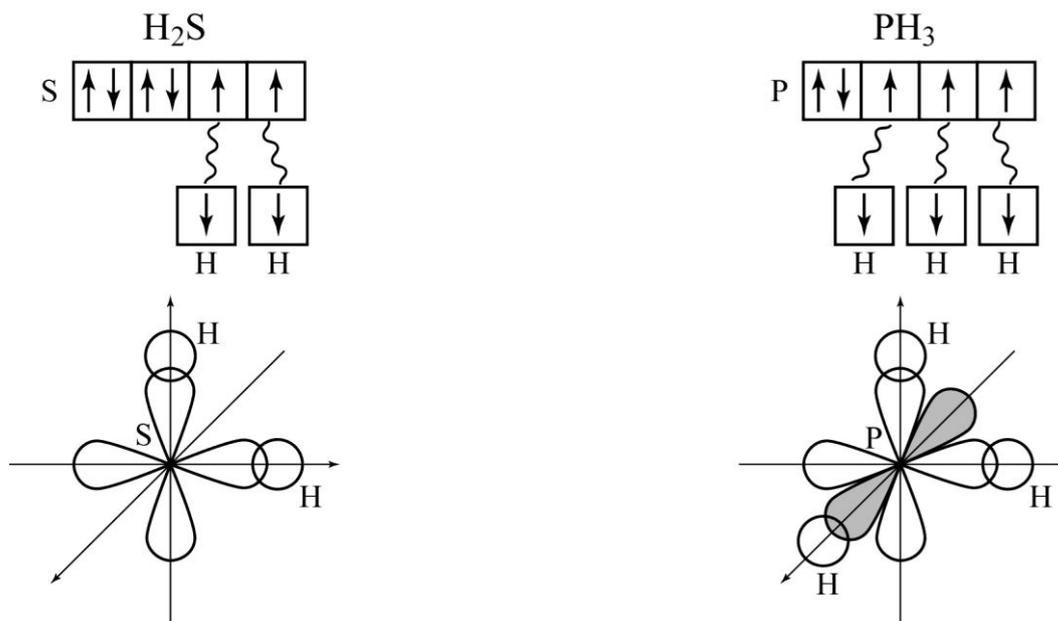


В молекуле SO_2 орбитали серы находятся в sp^2 -гибридном состоянии, поэтому валентный угол составляет $\approx 120^\circ$. А молекула имеет уголковую форму.

Гибридизация устойчива в том случае, если орбитали имеют близкую энергию и достаточную электронную плотность. По периоду разность энергий электронных орбиталей увеличивается, что должно приводить к уменьшению способности к гибридизации, но это влияние в какой-то степени компенсируется увеличением электронной плотности атомных орбиталей, что связано с уменьшением орбитального радиуса.

Уменьшение способности к гибридизации обнаруживается при сравнении соединений с водородом элементов V и VI групп ПС. Можно сопоставить форму молекул и величину валентного угла воды и сероводорода, аммиака и фосфина. Молекула сероводорода (H_2S), как и молекула воды (H_2O), имеет уголковую форму, но в сероводороде валентный угол составляет 90° , что свидетельствует об отсутствии гибридизации атомных орбиталей серы.

Молекула фосфина (PH_3), как и молекула аммиака (NH_3), имеет форму тригональной пирамиды, но валентный угол в ней составляет 90° , что говорит об образовании связей «чистыми» (негибридными) орбиталями фосфора.



Другие виды гибридизации, например: dsp^2 , d^2sp^3 встречаются в комплексных соединениях.

Таким образом, по величине валентного угла можно судить о наличии или отсутствии гибридизации атомных орбиталей.

Метод валентных схем при всех достоинствах имеет ряд недостатков: не объясняет парамагнитные свойства O_2 , образование молекул с нечетным числом электронов – NO , образование делокализованных связей. Этим недостаткам лишен метод молекулярных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей (МО)

Теория МО в отличие от МВС, рассматривает молекулу как единую частицу, при образовании которой АО превращаются в молекулярные, и переносит квантовые закономерности строения атома на молекулу.

Основные положения МО заключаются в следующем:

1. Каждый электрон в молекуле находится на определенном энергетическом уровне, определяемом соответствующими квантовыми числами.

2. Энергетическому уровню соответствует многоцентровая (полиядерная) орбиталь. Молекулярная волновая функция имеет тот же смысл, что и атомная волновая функция, т. е. $\psi^2 dv$ показывает вероятность нахождения электрона в элементе объема dv .
3. Энергетический уровень молекулы распадается на подуровни.
4. Заполнение электронами энергетических уровней молекулы происходит в соответствии с принципом наименьшей энергии, т. е. в порядке от низшего уровня к высшему.
5. В одном квантовом состоянии в соответствии с запретом Паули может находиться не более двух электронов, т. е. на одной молекулярной орбитали может разместиться только два электрона с различными спинами.
6. Заполнение молекулярных орбиталей происходит в соответствии с правилом Гунда.

Задача описания свойств молекулы (энергии и длины связи) сводится к нахождению молекулярной волновой ψ функции.

Существует два варианта приближенного расчета свойств молекулы по методу МО:

- 1) вариант линейной комбинации атомных орбиталей (сокращенно ЛКАО);
- 2) вариант "составного атома", основанный на матричной алгебре.

Метод МО в форме ЛКАО (Малликен, 1935 г.)

Метод ЛКАО исходит из того, что электрон в молекуле, оказываясь вблизи одного из ядер молекулы, ведет себя так, как будто он находится в атомной орбитали, принадлежащей этому ядру. Конкретно это можно рассмотреть, используя в качестве модели наиболее простую систему – молекулярный ион водорода H_2^+ , который является прототипом гомоядерных двухатомных молекул.

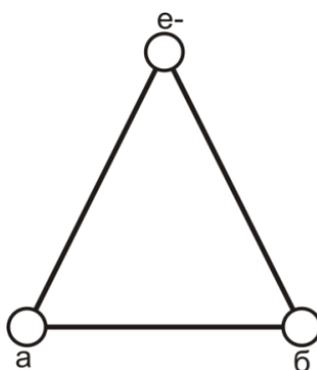


Рис. 1 – Координаты ядер и электрона в молекулярном ионе водорода H_2^+ .

Если взаимодействие электрона с ядром а (рис. 1) характеризуется функцией ψ_a , а взаимодействие его с ядром б характеризуется функцией ψ_b , то взаимодействие его с обоими ядрами описывается линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО):

$$\psi_{H_2^+} = c_1 \times \psi_a + c_2 \times \psi_b$$

Возможны два варианта значений C_1 и C_2 :

$$C_1 = C_2 \text{ и } C_2 = -C_1$$

Таким образом, движение электрона в системе, содержащей два ядра, может быть описано двумя волновыми функциями:

$$\psi_{H_2^+} = C_1(\psi_a + \psi_b) \text{ – симметричная функция,}$$

$$\psi_{H_2^+} = C_1(\psi_a - \psi_b) \text{ – антисимметричная функция,}$$

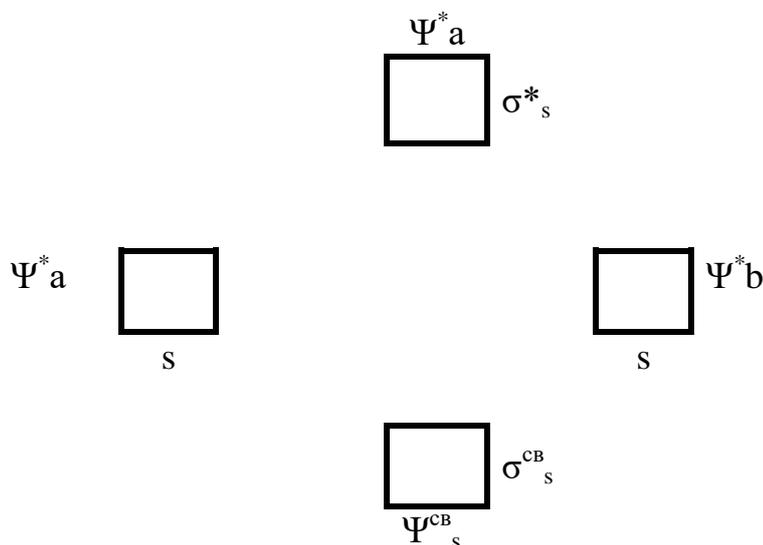
т.к. физический смысл имеет ψ^2 , то

$$\psi^2_{H_2^+} = C_1^2(\psi_a + \psi_b)^2 = C_1^2(\psi_a^2 + 2\psi_a \times \psi_b + \psi_b^2)$$

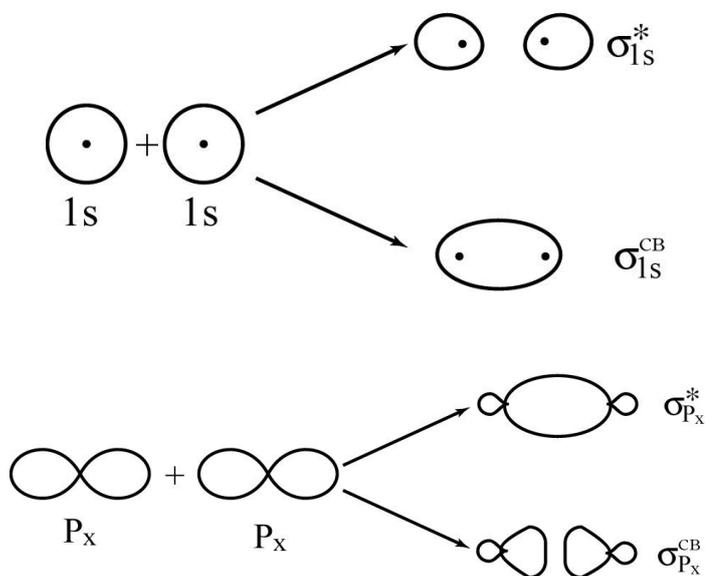
$$\psi^2_{H_2^+} = C_1^2(\psi_a - \psi_b)^2 = C_1^2(\psi_a^2 - 2\psi_a \times \psi_b + \psi_b^2)$$

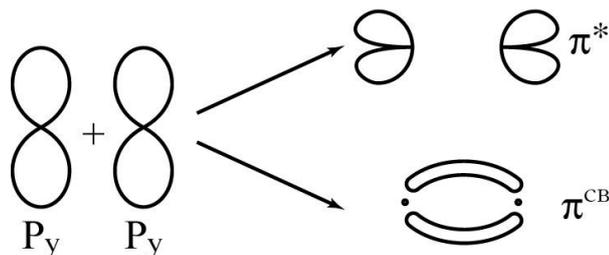
Физический смысл симметричной и антисимметричной волновых функций молекулярного иона водорода несколько иной, чем в расчете молекулы водорода по методу Гейтлера и Лондона, т. к. молекулярный ион водорода является одноэлектронной системой. Симметричная волновая функция характеризует орбиталь с энергией меньшей, чем энергия исходных атомных орбиталей. Такая орбиталь называется связывающей молекулярной орбиталью. Энергия антисимметричной молекулярной орбитали больше энергии исходных атомных орбиталей, эта орбиталь называется разрыхляющей.

Расчет молекулярного иона водорода с помощью симметричной функции приводит к равновесному расстоянию с $r = 0,106$ нм и $E = 278$ кДж/моль. Использование антисимметричной функции показывает, что молекулярный ион H_2^+ не образуется.



Из диаграмм следует, что из двух атомных орбиталей получаются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая. В общем случае комбинация X атомных орбиталей дает X молекулярных орбиталей, из которых $X/2$ – связывающие и $X/2$ – разрыхляющие. Молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами: σ^{CB} и π^{CB} – связывающие и σ^* и π^* – разрыхляющие.





На основании спектральных данных установлено, что по величине энергии молекулярные орбитали располагаются в следующий ряд:

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi^*_{2p_y} = \pi^*_{2p_z} < \sigma^*_{2p_x}$$

Эта схема не учитывает возможности взаимодействия 2s- и 2p_x-орбиталей, которое возможно при малом различии их энергий.

Различие в энергиях s- и p-орбиталей минимально для Li /2 кДж, при движении по периоду возрастает, достигая у Ne 27 кДж.

Взаимодействие 2s- и 2p-орбиталей приводит к качественным изменениям в энергии молекулярных орбиталей:

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi^*_{2p_y} = \pi^*_{2p_z} < \sigma^*_{2p_x}$$

В соответствии с этим, диаграммы и электронные формулы некоторых молекул имеют следующий вид:

1)

А.О.

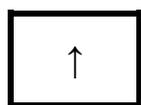
М.О.

А.О.

Н

H₂⁺

H⁺



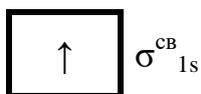
1s₁



1s₁

[(σ^{CB}_{1s})¹]

Есв. = 255
кДж/моль



2) H₂ [(σ^{CB}_{1s})²]

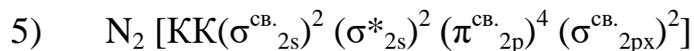
Есв. = 435 кДж/моль

3) He₂ [(σ^{CB}_{1s})² (σ^{*}_{1s})²]

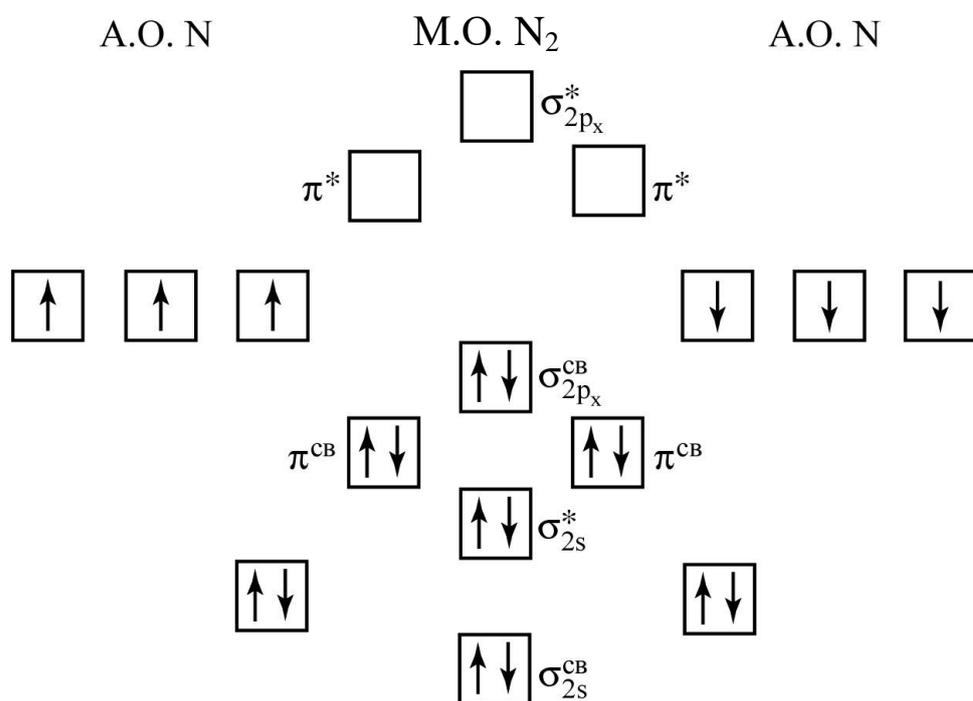
Есв. = 0 кДж/моль

Образование молекулы He_2 невозможно, т. к. на σ^{CB} и σ^* орбиталях одинаковое число электронов.

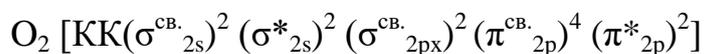
4) Li_2 , Na_2 , K_2 имеют такую же электронную формулу как и H_2 , но величина $E_{\text{св}}$ уменьшается.

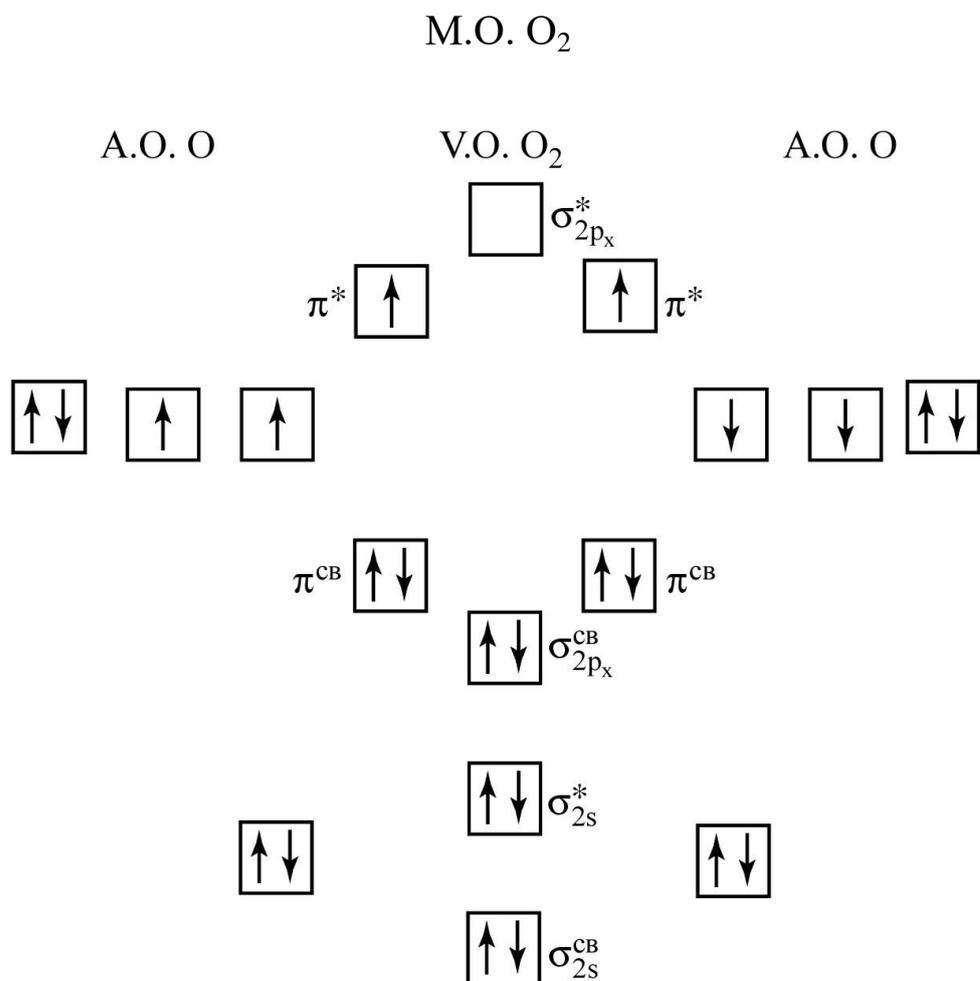


КК показывает, что электроны К-слоя атомов азота на прочность химической связи влияния не оказывают.



б) Наличием двух неспаренных электронов в молекуле O_2 , объясняются ее парамагнитные свойства.





В методе МО порядок связи (ПС) определяется полуразностью между числом электронов, находящихся на связывающих орбиталях, и числом электронов, находящихся на разрыхляющих орбиталях:

$$\text{N}_2 \quad \text{ПС} = \frac{8-2}{2} = 3$$

$$E_{\text{св.}} = 942 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{O}_2 \quad \text{ПС} = \frac{8-4}{2} = 2$$

$$E_{\text{св.}} = 498 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{F}_2 \quad \text{ПС} = \frac{8-6}{2} = 1$$

$$E_{\text{св.}} = 159,5 \text{ кДж/моль}$$

Рассмотренные теории не применимы для ионной связи, т.к. дают большую погрешность при расчете энергии связи и ее длины.

Поляризация ионов

Ионы – это отрицательно или положительно заряженные частицы. Ионы, состоящие из атомов одного элемента, называются простыми или элементарными: Cl^- , S^{2-} , I^- , K^+ , Fe^{3+} и др. Сложные ионы – это ионы, состоящие из атомов нескольких элементов, чаще всего это кислотные остатки SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- , CN^- , ион аммония NH_4^+ и др. Ионы подвергаются процессу поляризации, которая складывается из поляризуемости и поляризующего действия. Поляризация ионов играет важную роль в окраске соединений р-элементов, которые не обладают хромофорными свойствами. Например, йодид свинца PbI_2 окрашен в желтый цвет, что является результатом поляризационного взаимодействия бесцветных ионов свинца (II) и йодид-ионов. Поляризация ионов оказывает определенное влияние на силу кислот, оснований, растворимость солей и т.д.

Поляризуемость ионов заключается в деформации электронной оболочки ионов, которая происходит под воздействием других ионов или полярных молекул (воды, аммиака и др.).

Поляризующее действие ионов проявляется в воздействии электрического поля иона на соседние ионы или молекулы.

Поляризующее действие ионов зависит от типа их электронной оболочки, радиуса и величины его заряда.

По строению электронной оболочки все элементарные ионы делятся на четыре типа:

1. **Ионы благородногазовые**, их электронная конфигурация выражается формулой $...(n-1)s^2(n-1)p^6$ – для катионов, $...ns^2np^6$ – для анионов. К этому типу ионов относятся ионы щелочных, щелочноземельных металлов, а также ионы р- и d-элементов в высшей степени окисления.

Например, Sc^{3+} , Mn^{7+} , Cr^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , S^{6+} , P^{5+} , S^{2-} , Cl^- , I^- и др.

2. **Ионы псевдоблагородногазовые** $...(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$. К ним относятся ионы, образуемые d-элементами I и II групп, р-элементами IV-VII групп 4-6 периодов.

Например, Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{4+} , Bi^{5+} и др.

3. **Ионы с незавершенным d-подуровнем $\dots(n-1)d^{1-9}$** , к ним относятся ионы d-элементов.

Например, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др.

4. **Ионы с неподеленной электронной парой в ns-орбитали**

$\dots(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$, т.е. $(18+2)e^-$ и **$\dots(n-1)s^2(n-1)p^6ns^2$** ; т.е. $(8+2)e^-$

Например, Pb^{2+} , Bi^{3+} , S^{4+} , P^{3+} , Cl^{5+} и др.

При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризующее действие минимально у ионов с конфигурацией благородного газа и максимально у ионов с псевдоблагородногазовой оболочкой, содержащей 18 электронов; у ионов с неподеленной электронной парой в ns-подуровне и незавершенным d-подуровнем оно имеет промежуточное значение. Поляризуемость тем больше, чем больше радиус иона, т. к. чем дальше электроны от ядра, тем менее жестко они с ним связаны. Поляризуемость анионов больше, чем у катионов с той же конфигурацией. Таким образом, чем больше положительный заряд, тем поляризуемость меньше; чем больше отрицательный заряд, тем она больше. Поляризуемостью ионов, находящихся в кристаллической решетке неорганических веществ, можно объяснить их окраску, растворимость и др. свойства.

Поляризующее действие ионов определяется напряженностью создаваемого ими электростатического поля, которая зависит от строения электронной оболочки и ионного потенциала. **Ионный потенциал** равен отношению модуля заряда к величине радиуса иона:

$$\varphi = \frac{|z|}{r}$$

При одинаковой оболочке поляризующее действие тем больше, чем больше ионный потенциал. Наиболее сильным поляризующим действием обладают ионы псевдоблагородногазового типа, наименьшим – ионы благородногазовые. Ионы с неподеленной электронной парой в ns-подуровне и с незавершенным d-подуровнем по силе поляризующего действия занимают

промежуточное положение. Поляризация ионов играет важную роль в процессах образования растворов, электролитической диссоциации, гидролиза солей.

Поляризация химической связи. Ионная связь

Важной характеристикой химической связи является ее полярность. Если связь образована атомами с одинаковой электроотрицательностью (ЭО), то область перекрывания атомных орбиталей расположена симметрично относительно ядер обоих атомов. В этом случае центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов совпадают. Такая связь называется *неполярной ковалентной*. Если связь возникает между атомами, электроотрицательность которых отличается незначительно, то область перекрывания атомных орбиталей смещается к атому с большей ЭО, в результате центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не будут совпадать. Такая связь называется *полярной ковалентной*, а процесс – **поляризацией связи**. Тот атом, к которому область перекрывания ближе, приобретает отрицательный заряд (поляризуется отрицательно), а атом, который располагается дальше, поляризуется положительно, так образуется **диполь**.

Если связь образуется между атомами, электроотрицательность которых сильно отличается, то поляризация связи достигает предела, и общая пара электронов практически полностью переходит к более электроотрицательному атому. Этот атом превращается в отрицательно заряженный ион, соответственно другой атом в положительно заряженный ион, между ионами действуют силы электростатического притяжения. Такая связь называется ионной. **Ионной связью** называется химическая связь между ионами, осуществляемая силами электростатического притяжения.

Ионная связь имеет ряд особенностей. В отличие от ковалентной связи, она ненаправленная, т.к. электростатические поля ионов имеют сферическую форму. Сфера симметрична относительно всех осей координат, поэтому

взаимодействие ионов может проходить в любом направлении. Ионная связь ненасыщаемая, т.к. при взаимодействии ионов происходит частичная нейтрализация их электростатических полей, поэтому каждый ион одного знака стремится окружить себя максимально возможным числом ионов противоположного знака. Число ионов окружения зависит от соотношения ионных радиусов. Образующаяся упорядоченная система характеризуется минимумом энергии и называется ионным кристаллом. Ионные кристаллы являются формой существования ионных соединений. Например, в кристалле хлорида натрия каждый ион натрия окружен шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион – шестью ионами натрия. Эти ионы находятся на одинаковых расстояниях друг от друга, образуя кристаллы кубической формы. Такие формулы, как NaCl, LiF, отражают лишь соотношение ионов в ионном кристалле. Образование ионных молекул типа NaCl, LiF возможно только в газовой фазе. Соединения с ионным типом связи хорошо растворяются в полярных растворителях, имеют высокие температуры плавления.

Граница между ковалентной полярной и ионной связью весьма размыта.

Тип химической связи (ковалентная или ионная) может быть определен по разности электроотрицательностей химически связанных атомов. Эту закономерность называют *правилом Полинга*. Если разность относительных ЭО химически связанных атомов равна нулю, то связь между ними ковалентная неполярная. Например, в молекуле H₂ ($\text{ЭО}_\text{H} - \text{ЭО}_\text{H} = 2,1 - 2,1 = 0$). Если эта разность больше нуля, но меньше 1,7 – связь считается ковалентной полярной. Например, в молекуле HCl ($\text{ЭО}_\text{Cl} - \text{ЭО}_\text{H} = 3,0 - 2,1 = 0,9$). Если разность относительных ЭО больше значения 1,7, то связь считается ионной. Например, в соединении NaCl ($\text{ЭО}_\text{Cl} - \text{ЭО}_\text{Na} = 3,0 - 0,9 = 2,1$).

Однако в действительности связи не бывают ионными на 100 %. Даже в типичных ионных соединениях, например, галогенидах щелочных металлов, не происходит полного перехода электрона от одного атома к другому. Поэтому принято говорить о степени ионности связи, которую определяют опытным путем. Например:

Разность ЭО	0	0,5	1,0	1,5	1,7	2,0	2,5	3,0
Степень ионности связи, %	0	6	22	44	52	63	79	86

Металлическая связь

Металлы в твердом состоянии образуют металлические кристаллические решетки, что объясняется особенностями электронного строения и свойств их атомов. Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое количество электронов. Они имеют меньший заряд ядра и больший радиус по сравнению с атомами неметаллов данного периода, поэтому легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы. В то же время атомы металлов имеют много свободных валентных орбиталей. При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую. Эти обобществленные электроны называются «электронным газом». В узлах кристаллической решетки металлов находятся положительно заряженные ионы и небольшое количество атомов металлов.

Связь между положительно заряженными ионами металлов посредством обобществленных электронов в металлической кристаллической решетке называется **металлической связью**.

Наличием обобществленных электронов объясняются характерные для металлов физические свойства: высокая тепло- и электропроводность, прочность, пластичность и др.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной связью, поскольку основана на обобществлении электронов. Однако в образовании ковалентной связи участвуют электроны только двух взаимодействующих атомов, и они прочно с ними связаны. Электроны, осуществляющие металлическую связь, свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам. Поэтому кристаллы с ковалентной связью

хрупки, а с металлической – пластичны. В отличие от ковалентной связи металлическая связь не обладает направленностью и насыщенностью.

Водородная связь

Термин «водородная связь» ввели В. Латимер и Р. Родебуш в 1920 г., для того, чтобы объяснить высокие температуры кипения воды, спиртов, жидкого HF и некоторых других соединений. Сопоставляя температуры кипения родственных соединений H_2O , H_2S , H_2Se и H_2Te , они обратили внимание на то, что первый член этого ряда – вода – кипит при температуре намного выше, чем это следовало из той закономерности, которую образовали остальные члены ряда. Из этой закономерности следовало, что температура кипения воды должна быть на $200^\circ C$ ниже, чем наблюдаемое истинное значение.

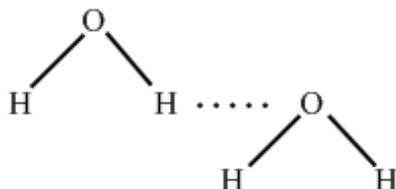
Точно такое же отклонение наблюдается для аммиака в ряду родственных соединений: NH_3 , H_3P , H_3As , H_3Sb . Его истинная температура кипения ($-33^\circ C$) на $80^\circ C$ выше ожидаемого значения. Если температуры кипения неожиданно высокие, то, следовательно, молекулы связаны дополнительно еще какими-то силами. В данном случае это и есть водородные связи.

Водородная связь – это особый вид связи. Она может быть межмолекулярной и внутримолекулярной. Водородная связь образуется частично за счет электростатического взаимодействия, частично – по донорно-акцепторному механизму.

Водородную связь могут образовывать соединения, в молекулах которых атом водорода связан с атомом сильно электроотрицательного элемента – фтора, кислорода, азота, реже хлора и серы. Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от атома водорода к атому сильноэлектроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объеме, то происходит взаимодействие водорода с неподеленной электронной парой другого атома или иона, принадлежащих

другой (или той же) молекуле. В результате образуется вторая, более слабая связь, получившая название водородной.

Обычно водородную связь обозначают точками и этим указывают, что она намного слабее ковалентной связи (примерно в 15-20 раз):



Водородная связь оказывает влияние на свойства многих веществ. Наличием водородных связей объясняется высокая температура кипения воды (100°C) по сравнению с водородными соединениями других элементов подгруппы кислорода (H₂S, H₂Se, H₂Te), так как для разрушения водородных связей необходимо затратить дополнительную энергию, а также низкая испаряемость, высокая удельная теплоемкость, максимальная плотность при 4°C и др.

Внутримолекулярные водородные связи играют большую роль в образовании таких биологически важных веществ как белки и нуклеиновые кислоты.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что является обязательным условием образования химической связи?
2. Что характеризуют энергия и длина связи? Как связаны между собой эти величины?
3. Какую химическую связь называют ковалентной?
4. Перечислите основные положения метода ВС.
5. Какие два механизма образования химической связи известны?
6. Составьте электронно-структурные диаграммы молекул и частиц: H₂O; H₃O⁺; N₂; NH₃; NH₄⁺; CO; CO₂.
7. Какие связи по характеру перекрывания атомных орбиталей известны? Рассмотрите их на примере молекул CO₂, N₂.

8. Укажите, какими видами связи по характеру перекрывания атомных орбиталей характеризуются молекулы: HCl , H_2O , H_2S , CO , CO_2 .
9. Почему σ -связь более прочная, чем π -связь? Может ли между двумя атомами образоваться более одной σ -связи?
10. Что характеризует валентный угол? Перечислите наиболее распространенные значения валентных углов.
11. В чем смысл концепции гибридизации атомных орбиталей?
12. Объясните различие валентных углов в CO_2 (180°) и в SO_2 (120°); BF_3 (120°) и в NH_3 (107°).
13. Составьте электронно-структурные диаграммы молекул MgCl_2 и SnCl_2 . Объясните различие валентных углов в этих молекулах: $\text{MgCl}_2 - 180^\circ$, а в $\text{SnCl}_2 - 120^\circ$.
14. Составьте энергетические диаграммы H_2^+ , H_2 , He_2 . В какой из этих частиц связь более прочная? Чему равен порядок связи в каждой из них?
15. В чем заключается поляризационное взаимодействие ионов? Из каких процессов оно состоит?
16. От каких факторов зависит поляризуемость ионов? От каких факторов зависит поляризующее действие ионов?
17. Какие ионы в приведенных рядах обладают наиболее сильным поляризующим действием:
 - а) Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ ;
 - б) Pb^{2+} , Bi^{3+} , Li^+ , As^{3+} ;
 - в) Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ;
 - г) Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{4+} ?
 Ответы обоснуйте.
18. Дайте определение ионной связи. В каком случае по правилу Полинга она образуется? Рассмотрите на примере NaCl . Каковы особенности ионной связи и соответствующих соединений (растворимость в воде, температура плавления)?
19. Какую химическую связь называют металлической?

20. Дайте определение и краткую характеристику водородной связи. На примере воды поясните, как влияет наличие водородной связи на физические свойства веществ (температуру кипения, растворимость и др.).

Тема:

Комплексные соединения

Комплексными (координационными) называются соединения, образованные в результате координации лигандов к центральному атому, которые способны к самостоятельному существованию, как в кристаллах, так и в растворах. Из этого определения следует, что комплексное соединение состоит из центрального атома (ц.а.) и лигандов.

Роль центрального атома обычно выполняют положительно заряженные ионы, имеющие свободные электронные орбитали, т. к. центральные атомы являются акцепторами электронных пар. Акцепторные свойства сильнее выражены у ионов с незавершенным d-подуровнем. Например, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cr^{3+} и др.

Лигандами обычно являются отрицательно заряженные ионы или полярные молекулы. В их электронной оболочке обязательно есть неподеленные электронные пары, т. е. лиганды, как правило, являются донорами электронных пар. Например, CN^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , Br^- , I^- , NH_3 , H_2O , CO , NO .

Центральный атом с лигандами образует внутреннюю сферу комплексного соединения, она обычно заключается в квадратные скобки и называется комплексной частицей. Если эта частица заряжена положительно, комплекс называется катионным, если заряжена отрицательно – анионным, если не заряжена – нейтральным. Заряд комплексной частицы нейтрализуется ионами противоположного знака, они образуют внешнюю сферу комплексного

соединения. Например:

1. Составные части комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – внутренняя сфера

SO_4^{2-} – внешняя сфера

Cu^{2+} – центральный атом (комплексообразователь)

4NH_3 – лиганды

донорные атомы в лигандах – N

координационное число = 4

2. Составные части комплексного соединения $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

$[\text{HgI}_4]^{2-}$ – внутренняя сфера

2K^+ – внешняя сфера

Hg^{2+} – центральный атом (комплексообразователь)

4I – лиганды

донорные атомы в лигандах – I

координационное число = 4

Классификация комплексных соединений

I. По принадлежности к определенному классу:

Комплексные кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4]; \text{H}[\text{BiI}_4]; \text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$

Комплексные основания $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2; [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

Комплексные соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]; [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

II. По природе лигандов:

Аммиакаты $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4; [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

Аквакомплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4; [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

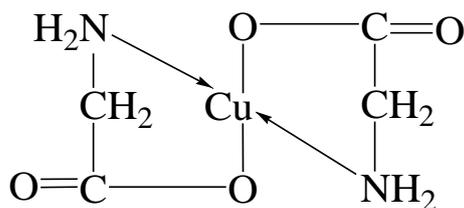
Гидроксокомплексы $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]; \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

Ацидокомплексы $\text{K}_2[\text{HgI}_4]; \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Полиiodидные КС $\text{KI} + \text{I}_2 \rightarrow \text{K}[\text{I} \cdot \text{I}_2]$

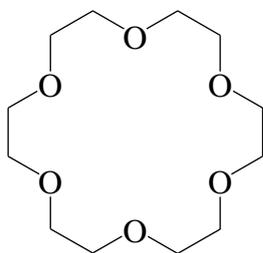
Смешанные КС $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$

Хелаты (клешневидные КС). Образуются ограниченными полидентатными лигандами:

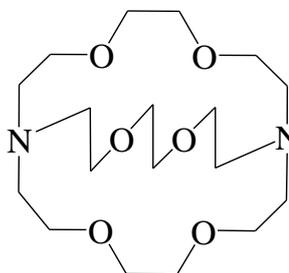


КС меди (II) с аминокислотой (глицином)

Коронаты – КС, лигандами в которых являются краун-эфиры (1), криптанды (2):



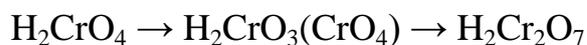
1



2

III. По числу центральных атомов различают **одноядерные** и **многоядерные** КС. Многоядерные КС содержат несколько центральных атомов. К многоядерным КС относятся изополикислоты и гетерополикислоты.

Изополикислоты – КС, в которых один или несколько оксид-ионов кислотного остатка замещены на кислотный остаток этой же кислоты, например, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Гетерополикислоты – КС, в которых один или несколько оксид-ионов кислотного остатка замещены на остаток другой кислоты:



Кластеры (КС с мостиковыми группами) – КС, в которых ц.а. связаны между собой, например, $[\text{Co}_2(\text{CO})_{10}]$.

Клатраты (соединения включения). Примером клатратов является продукт взаимодействия крахмала с йодом; декстрина с различными лекарственными препаратами.

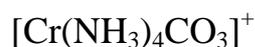
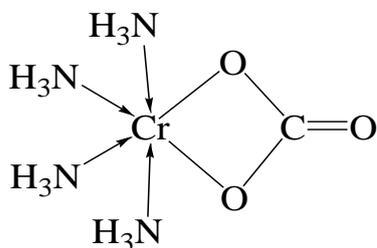
По типу донорного атома лиганды делятся на:

Кислородсодержащие	H_2O ; OH^- ; SO_4^{2-} ; ONO^-
Азотсодержащие	NH_3 ; NO_2^- ; CN^- ; NCS^-
Серусодержащие	S^{2-} ; SCN^- ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Углеродсодержащие	CO ; CN^- ; CNS^-
Галогенсодержащие	F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^-

По числу донорных атомов различают лиганды **монодентатные**, **полидентатные** и **амбидентатные**. Монодентатные лиганды содержат один донорный атом; полидентатные – два и более донорных атома; амбидентатные – два донорных атома, но координация с данным центральным может идти только по одному из них, например, $\underline{\text{S}}\text{CN}^-$ и $\underline{\text{N}}\text{CS}^-$; $\underline{\text{O}}\text{NO}^-$ и $\underline{\text{N}}\text{O}_2^-$; $\underline{\text{C}}\text{O}$ и $\underline{\text{O}}\text{C}$.

Каждый ц.а. может образовывать с лигандами определенное число связей. Это число называется координационным. Для координационных соединений **координационное число (к.ч.)** – это число связей ц.а. с лигандами. Если лиганды монодентатные, то к.ч. равно числу лигандов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Если лиганды бидентатные и более, то координационное число не совпадает с числом лигандов и определяется по числу связей ц.а. с лигандами:



Лигандов 5

к.ч. = 6



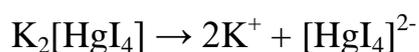
Лигандов 3

к.ч. = 6

Устойчивость КС

КС, состоящие из внешней и внутренней сферы, являются сильными электролитами. Они диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы. Этот процесс называется первичной диссоциацией. Внутренняя сфера или комплексный ион диссоциирует обратимо и ступенчато – это вторичная диссоциация. Она характеризуется константой равновесия, которая называется константой нестойкости (K_n).

Первичная диссоциация:



Вторичная диссоциация:



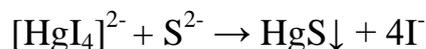
$$K_n = \frac{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4}{[[HgI_4]^{2-}]} = 1,5 \cdot 10^{-30} \quad \text{– общая константа нестойкости}$$

Чем меньше величина K_n , тем прочнее КС.

Величина, обратная K_n , называется константой устойчивости:

$$K_{уст.} = \frac{1}{K_n} = \frac{[[HgI_4]^{2-}]}{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4} = 6,67 \cdot 10^{29}$$

Если на раствор КС подействовать реактивом, с которым центральный атом образует более прочный комплекс, K_n которого на много меньше K_n исходного комплекса, или образует с ним мало растворимое соединение, ПР которого меньше K_n , то равновесие смещается в сторону полного разрушения КС:



$$ПР_{HgS} = 1,6 \times 10^{-52}$$

Номенклатура комплексных соединений

Номенклатура комплексных соединений основана на систематических названиях:

1. Первым называется анион, т. е. электроотрицательная составляющая.
2. В комплексной частице сначала перечисляются лиганды. Первыми

перечисляются отрицательно заряженные, затем нейтральные, в последнюю очередь – положительно заряженные лиганды. Внутри каждой из этих групп лиганды перечисляются в порядке усложнения (H^- , O^{2-} , OH^-); если они по сложности одинаковые, то их перечисляют в алфавитном порядке.

3. Если комплексная частица – анион, то после перечисления лигандов называется корень латинского названия центрального атома с окончанием -ат, после чего по системе Штока указывается степень его окисления.
4. Если комплексная частица – катион, то после перечисления лигандов дается русское название центрального атома в родительном падеже с указанием степени окисления по системе Штока.
5. Степень окисления центрального атома (X) рассчитывается, исходя из того, что алгебраическая сумма зарядов всех составляющих комплексного соединения равна нулю:



$$X + 2 - 2 - 2 = 0$$

$$X = +2$$



$$X - 1 - 2 = 0$$

$$X = +3$$

6. Количество лигандов указывается при помощи количественных греческих числительных: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, окта- и т.д.

Формулы	Названия лигандов	Формулы	Названия лигандов
S^{2-}	- тио	NH_3	- аммин
SCN^-	- тиоцианато	NO	- нитрозил
NCS^-	- изотиоцианато	CO	- карбонил
SO_3^{2-}	- сульфито	CN^-	- циано
SO_4^{2-}	- сульфато	HO^-	- гидроксо
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	- тиосульфато	NO_2^-	- нитро
H^-	- гидридо	ONO^-	- нитрито
F^-	- фторо	NO_3^-	- нитрато
Cl^-	- хлоро	O_2^{2-}	- пероксо
Br^-	- бромо	NH_2^-	- амидо
I^-	- йодо	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	- оксалато
H_2O	- аква	N_2H_5^+	- гидразиниум

Примеры названий комплексных соединений

1. Катионные комплексы

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	– хлорид гексааквахрома (III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{NO}_3$	– нитрат нитритопентаамминкобальта (II)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{I}]\text{SO}_4$	– сульфат йодопентаакважелеза (III)

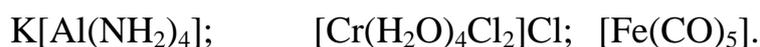
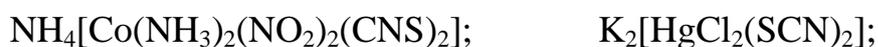
2. Анионные комплексы

$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$	– гексацианоникколат (II) калия
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	– пентациононитрозилферрат (III) натрия
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{I}_2]$	– дийододинитроплатинат (II) калия

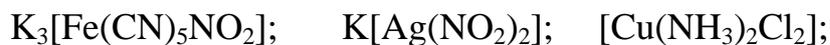
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:

1. Какие соединения называются комплексными? Можно ли отнести к комплексным соединениям соли двойные по катиону: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$?

2. Как определяется степень окисления центрального атома? Определите ее в следующих соединениях:



3. Укажите составные части КС:



Назовите их по номенклатуре ИЮПАК; укажите, к какому типу по заряду комплексных частиц они относятся.

4. Напишите формулы следующих КС:

а) хлорид хлородиамминкадмия;

б) дихлородиамминмедь;

в) пентацианонитроферрат (III) калия;

г) тетрахлородинитритокобальтат (III) натрия.

5. Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации КС-электролитов, приведенных в пункте 4, составьте для них выражение общей константы нестойкости.

Раздел II

Основы теории химических процессов

Тема:

Энергетика и направление химических реакций

Любое химическое взаимодействие сопровождается выделением или поглощением энергии.

Энергетику химических превращений изучает *химическая термодинамика* – наука о переходах химической энергии в другие виды энергии (тепловую, электрическую, световую и др.).

Теплота, которая выделяется или поглощается в результате химической реакции, называется **тепловым эффектом реакции (Q)**.

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимией. Основоположники термохимии – М.В. Ломоносов, сформулировавший закон сохранения энергии (1760 г.), и Г.И. Гесс. **Закон Гесса** (1836 г.) – частный случай закона сохранения энергии – утверждает, что *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.*

Кроме теплового эффекта реакции закон Гесса распространяется и на другие энергетические характеристики системы – энтальпию, энтропию, энергию Гиббса, внутреннюю энергию. Следствия из закона Гесса позволяют рассчитать любую из перечисленных энергетических характеристик системы.

Термохимические уравнения реакций отличаются от химических тем, что в них указывается тепловой эффект реакции и агрегатное состояние или аллотропное видоизменение компонентов реакции.

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме связан с изменением **запаса внутренней энергии (U)** продуктов реакции по сравнению с исходными

веществами.

Под **внутренней энергией системы** (система – тело или группа тел, обособленных от окружающей среды) понимают общий ее запас, включающий кинетическую энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов, энергию химической связи, энергию движения электронов, потенциальную энергию взаимодействия ядер с ядрами, электронов с электронами, ядер с электронами, а также внутриядерную энергию – т. е. все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом. Запас внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и условий, в которых оно находится (температура, давление).

Абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно. Поэтому определяют только ее изменения (ΔU):

$$\Delta U = -Q_{V,T},$$

где Q – тепловой эффект при постоянном объеме и температуре.

Любая химическая система может быть полностью описана термодинамическими параметрами, которые можно измерить:

- количество вещества (n , моль),
- давление (P , Па, атм.),
- объем (V , м³, л),
- температура (T , К; °С),

Некоторые комбинации этих переменных часто повторяются в термодинамике. Поэтому вводят новые переменные, производные от первых. Их называют термодинамическими функциями или функциями состояния системы. К ним относятся:

- **ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ** (U , кДж/моль)
- **ЭНТАЛЬПИЯ** (H , кДж/моль) $H = U + PV$
- **ЭНТРОПИЯ** (S , Дж/моль·К) $S = Q / T$
- **ЭНЕРГИЯ ГИББСА** (G , кДж/моль) $G = H - TS$

ЭНТАЛЬПИЯ (*эн – внутрь (греч.), тальпос – нагревание (греч.), энтальпия – «теплосодержание»*) или «энергия расширенной системы» – это термодинамическая функция, равная сумме внутренней энергии и работы расширения системы. Если химическая реакция протекает в открытом сосуде при постоянной температуре и постоянном давлении, то тепловой эффект этой реакции равен изменению энтальпии системы:

$$\Delta H = -Q_{p,T}$$

При $\Delta H > 0$ (теплота подводится к системе из окружающей среды) реакция называется **эндотермической**. При $\Delta H < 0$ (теплота выделяется в окружающую среду) – **экзотермической**.

ЭНТРОПИЯ (*трон – поворот (греч.), энтропия – внутреннее превращение*) – это термодинамическая функция, характеризующая неупорядоченность системы; мера хаоса, беспорядка. Энтропия является мерой связанной энергии, которая не может быть превращена в работу при данной температуре. Энтропия зависит от температуры, особенно в том случае, если изменяется агрегатное состояние. Так, энтропия водяного пара выше, чем энтропия воды, а энтропия воды выше, чем энтропия льда:

$$S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}) > S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) > S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{лед})})$$

Энтропия зависит также от числа частиц, их массы и сложности строения:

$$S(3\text{O}) > S(\text{O}_3);$$

$$S(\text{I}_{2(\text{г})}) > S(\text{Cl}_{2(\text{г})}) > S(\text{Br}_{2(\text{г})}) > S(\text{F}_{2(\text{г})});$$

$$S(\text{O}_3) > S(\text{O}_2) > S(\text{O})$$

Энтропия идеально чистого вещества с правильными кристаллами при температуре абсолютного нуля равна нулю.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА (изобарно-изотермический потенциал) ΔG – термодинамическая функция, характеризующая меру осуществимости химической реакции.

Энергия Гиббса характеризует две тенденции любого процесса, в том числе химической реакции: стремление к минимуму внутренней энергии, что выражается в уменьшении энтальпии, и к максимуму неупорядоченности

(максимуму вероятности), что выражается в увеличении энтропии. Это находит отражение в уравнении Гиббса:

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

Если $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно. Пределом самопроизвольного течения реакции является условие $\Delta G = 0$. Если $\Delta G > 0$, то реакция самопроизвольно протекать не может.

Чтобы не было разнобоя в термохимических данных и чтобы эти данные можно было сравнить, выбирают некоторые стандартные условия, чаще всего следующие: **$T = 298,16\text{K}$ (25°C); $P = 1,013 \times 10^5 \text{Па}$ (1 атм); $n = 1$ моль**

Термодинамические величины, характеризующие систему в стандартном состоянии, т.е. в стандартных условиях, называют стандартными термодинамическими функциями состояния и обозначают:

H°_{298} – стандартная энтальпия;

ΔU°_{298} – стандартное изменение внутренней энергии;

ΔH°_{298} – стандартное изменение энтальпии;

S°_{298} – стандартная энтропия;

ΔG°_{298} – стандартное изменение энергии Гиббса и т.д.

Величины ΔH , ΔS , ΔG вычисляют так же, как и тепловой эффект реакции на основании следствий из закона Гесса.

1-е следствие: Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом их количества.

$$\Delta H^\circ_{\text{(реакции)}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{f (продукты)}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{f (исходные вещества)}}$$

где $\Delta H^\circ_{\text{f}}$ – теплота образования вещества.

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ вещества равна тепловому эффекту образования одного моль вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при данной температуре. Теплота образования последних принимается равной нулю. К ним, например, относятся графит, ромбическая сера, белое олово и др.

2-е следствие: Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания

исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом их количества.

$$\Delta H^{\circ}_{(\text{реакции})} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}(\text{исходные вещества})} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}(\text{продукты})},$$

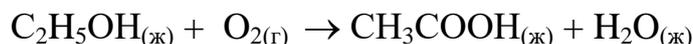
где $\Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}}$ – теплота сгорания вещества.

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ – это тепловой эффект сгорания одного моль вещества до образования высших оксидов (H_2O , CO_2 , SiO_2).

Следствия из закона Гесса позволяют рассчитывать тепловые эффекты тех реакций, для которых экспериментальное определение не возможно.

Эталон решения задач

Вычислите двумя способами тепловой эффект реакции:



Термодинамические константы компонентов реакции в кДж/моль:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = -278 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}) = -485 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -286 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = -1370 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}}(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}) = -872 \text{ кДж/моль}.$$

Решение по первому следствию:

$$\Delta H^{\circ}_{(\text{реакции})} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{продукты}) - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{исходные вещества})$$

$$\Delta H^{\circ}_{(\text{реакции})} = [1 \text{ моль}(-485 \text{ кДж/моль}) + 1 \text{ моль}(-286 \text{ кДж/моль})] - [1 \text{ моль}(-278 \text{ кДж/моль})] = -493 \text{ кДж/моль}$$

Решение по второму следствию:

$$\Delta H^{\circ}_{(\text{реакции})} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}}(\text{исходные вещества}) - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}}(\text{продукты})$$

$$\Delta H^{\circ}_{(\text{реакции})} = 1 \text{ моль}(-1370 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль}(-872 \text{ кДж/моль}) = -498 \text{ кДж}$$

Расхождение в 5 кДж несущественно.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Дайте определение экзотермическим и эндотермическим процессам.
Какой знак имеет величина ΔH для каждого случая?
2. Какие условия при протекании химических процессов чаще всего считают стандартными? Чем они отличаются от нормальных условий?
3. Укажите, от каких из перечисленных факторов зависит энтальпия реакции – количество веществ, участвующих в реакции, их агрегатное состояние, путь перехода от исходных веществ к продуктам реакции?
4. Для каких веществ энтальпия образования и энергия Гиббса образования принимается равной нулю? Приведите примеры.
5. При получении аммиака из одного моль азота выделяется 92,4 кДж теплоты. Какое количество теплоты выделяется, если прореагирует 10 моль азота?
6. Как определяется стандартная энтальпия образования для химических соединений? Напишите уравнения реакций, пригодные для определения H_f° соединений: NH_3 , H_2O , HCl .
7. Напишите уравнения, связывающие следующие величины:
 - а) ΔG , ΔH , ΔS , T ;
 - б) ΔH° , U , P , V ;
 - в) $\Delta H^\circ_{\text{(реакции)}}$, $\Delta H^\circ_{\text{f(исходные вещества)}}$, n , $\Delta H^\circ_{\text{f(продукты)}}$;
 - г) $\Delta H^\circ_{\text{(реакции)}}$, $\Delta H^\circ_{\text{сгор.(исходные вещества)}}$, n , $\Delta H^\circ_{\text{сгор.(продукты)}}$.
8. Определите, как изменяется энтропия в следующих системах:
 - а) $H_2O_{(ж)} \rightarrow H_2O_{(г)}$
 - б) $P_{4(г)} + 10F_{2(г)} = 4PF_{5(г)}$
 - в) $I_{2(г)} + Cl_{2(г)} = 2ICl_{(г)}$
 - г) $BF_{3(г)} + NH_{3(г)} = H_3NBF_{3(г)}$Ответ подтвердите расчетами.
9. Соедините знаком неравенства следующие выражения для энтропии различных веществ:
 - а) $S(C)$, $S(CO)$, $S(CO_2)$;
 - б) $S(Pb_{(к)})$, $S(Pb_{(расплав)})$.

10. Что означают неравенства $\Delta G^\circ < 0$, $\Delta G^\circ > 0$ и равенство $\Delta G^\circ = 0$?
11. При каких значениях ΔH и ΔS величина ΔG будет всегда меньше нуля, а при каких – всегда больше нуля?

Тема:

Скорость химических реакций

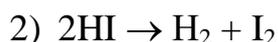
Скорость и механизм химических реакций изучает раздел химии, называемой химической кинетикой. Механизм реакции это совокупность стадий, из которых состоит реакция. Механизмы химических реакций изучает молекулярная кинетика.

Кинетическая классификация химических реакций

В химической кинетике реакции делятся на простые и сложные.

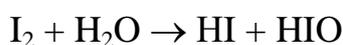
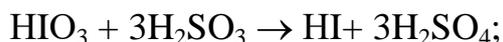
Реакции, состоящие только из одной стадии, называются **простыми**.

Например, к простым реакциям относятся:



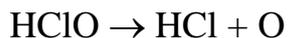
В большинстве случаев реакции протекают в несколько стадий. Такие реакции называют **сложными**. Сложные реакции подразделяются на последовательные, параллельные, сопряженные и др.

Последовательные реакции – это реакции, в которых продукты предыдущих стадий расходуются в последующих:



Параллельные реакции протекают одновременно в нескольких

направлениях из одних и тех же исходных веществ:

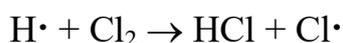
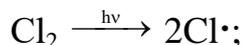
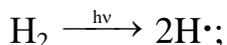


Две реакции называют сопряженными, если одна из них возбуждает протекание другой:



Реакция (а) протекает только при наличии реакции (б). Участник обеих реакций называется **актором** (H_2O_2 – актор). С актором в реакции (б) непосредственно реагирует **индуктор** (FeSO_4 – индуктор). **Акцептор** (HI – акцептор) реагирует с актором в присутствии индуктора.

Особо выделяют **цепные – свободнорадикальные реакции**, в которых можно встретить комбинацию трех указанных выше типов реакций. Примером цепной реакции служит реакция между хлором и водородом:



Скорость химических реакций

*С позиции молекулярной кинетики **скорость реакции** – это число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема для гомогенных систем или на единице площади поверхности раздела фаз – для гетерогенных при постоянной температуре и неизменном объеме системы.*

Элементарным актом реакции называют соударение активных частиц (молекул, ионов, радикалов), завершающееся превращением одних частиц в другие.

Математическую зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучает формальная кинетика. Согласно формальной

кинетике, скорость реакции равна отношению изменения концентрации исходных веществ или продуктов реакции к отрезку времени, за который оно произошло:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где v – скорость химической реакции, Δt – отрезок времени, ΔC – изменение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции.

Стремление химических реакций достигать равновесия – основные свойства химических реакций.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации реагирующих веществ (для газов от давления), от присутствия катализатора.

Зависимость скорости реакции от температуры и природы реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от температуры выражается **правилом Вант-Гоффа** (1884 г.): *при повышении температуры на каждые десять градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.* Правило Вант-Гоффа математически описывается формулой:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \times \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_{T_2} и v_{T_1} – скорость реакций при температуре T_2 и T_1 ; γ – температурный коэффициент реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10° .

Например, при повышении температуры на 30° , скорость реакции повысится в 8 раз, если температурный коэффициент равен двум:

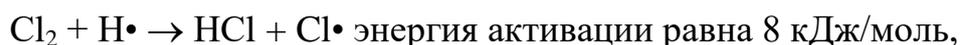
$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2^3 = 8$$

Причину такого влияния выявил С. Аррениус, он установил, что не все соударения частиц заканчиваются взаимодействием, реагировать при столкновении могут только активные частицы.

Активными являются частицы, имеющие избыточную энергию. Этот избыток энергии Аррениус назвал **энергией активации**. Значение энергии активации для большинства реакции лежит в пределах от 0 до 500 кДж/моль.

Обычно химический процесс идет через стадию образования активного (активированного) комплекса – группы активных частиц, находящихся в состоянии перераспределения химических связей между атомами реагентов. Образование активного комплекса не требует немедленного перераспределения химических связей, поэтому энергия активации может быть меньше.

В зависимости от природы реагирующих веществ и условий их взаимодействия в элементарных актах реакции могут принимать участие атомы, молекулы, ионы или радикалы. В соответствии с этим различают молекулярные реакции, ионные и радикальные. Тип частиц можно определить по величине энергии активации. Наибольшая энергия активации (105-450 кДж/моль) характерна для молекулярных реакций, меньшая – для ионных (0-80 кДж/моль) и радикальных (0-40 кДж/моль) реакций. Например, для реакции:



а для реакции



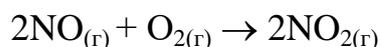
Чем выше температура системы, тем больше активных частиц она содержит, чем выше концентрация частиц, тем чаще происходят их столкновения. Поэтому скорость реакции будет тем больше, чем выше температура и концентрация взаимодействующих веществ.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действующих масс** (Н. Н. Бекетов – 1865 г., Гульдберг и Вааге – 1867 г.): *при постоянной температуре скорость простой химической*

реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Например, для простой реакции

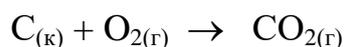


закон действующих масс может быть выражен формулой:

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

где U – скорость химической реакции, k – константа скорости, C_{NO} и C_{O_2} – концентрации реагирующих веществ.

Реакция в гетерогенной системе протекает на поверхности раздела между фазами. Закон действующих масс не учитывает концентрации твердых веществ, т. к. они реагируют лишь на поверхности, которая остается неизменной (их «концентрации» постоянны). Так для реакции



уравнение закона действующих масс имеет вид: $U = k \times C(\text{O}_2)$

Смысл константы скорости становится ясным, если принять концентрации реагирующих веществ, равными 1 моль/л. Тогда $U = k$, т. е. константа скорости – это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Сумма показателей степеней концентраций реагирующих веществ в уравнении скорости простой реакции называется **порядком реакции**. В большинстве случаев для простой реакции порядок равен сумме стехиометрических коэффициентов перед реагирующими веществами. В сложной реакции порядок может быть нулевым, целым или дробным числом и определяется экспериментально путем изучения механизма реакции.



$$U = kC_{CO}^2 \times C_{O_2} \quad \text{порядок реакции} = 2+1=3$$

А для реакции $C_{(к)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$

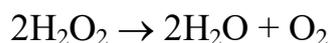
$$U = k \times C_{O_2} - \text{порядок реакции} = 1.$$

Со скоростью простой химической реакции связано также понятие **молекулярности реакции**, то есть числа молекул, принимающих участие в элементарном акте реакции. В зависимости от числа таких молекул различают моно-, би- и редко тримолекулярные реакции:



Более высокая молекулярность не встречается, так как вероятность одновременного столкновения молекул нескольких видов ничтожно мала.

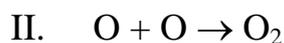
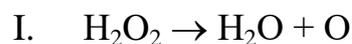
Если реакция сложная, то ее скорость определяется той стадией, которая идет наиболее медленно, поэтому уравнение закона действующих масс составляется на основе уравнения реакции этой стадии. Например, реакции разложения пероксида водорода соответствует уравнение:



Однако экспериментально найденной зависимости скорости от концентрации соответствует концентрация пероксида водорода не во второй, а в первой степени, т. е.:

$$U = k \times C(H_2O_2)$$

Это свидетельствует о том, что данная реакция является сложной и протекает в две стадии:



Причем стадия (I) протекает медленно и определяет скорость всего процесса.

Для простых реакций показатели степени в уравнении закона действующих масс совпадают с коэффициентами в уравнении реакций.

Например:



Эти показатели характеризуют **порядок реакции**. Обычно они определяются экспериментально.

Если скорость реакции прямо пропорциональна первой степени концентрации, например, $v = k \times C(\text{N}_2\text{O}_5)$, то реакцию называют реакцией первого порядка; если второй степени, например, $v = k \times C^2(\text{HI})$, то это реакция второго порядка. Реакция $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$; $v = k \times C^2(\text{NO}) \times C(\text{Cl}_2)$ – реакция третьего порядка.

Для сложных реакций порядок реакции указывает на молекулярность стадии, лимитирующей скорость всего процесса.

Влияние катализаторов на скорость реакции

Скорость химической реакции увеличивается также в присутствии катализаторов – веществ, увеличивающих скорость реакции, но не расходуемых в результате ее протекания. Сущность действия катализатора сводится к уменьшению энергии активации. Например, разложение H_2O_2 без катализатора требует 72 кДж/моль, а с катализатором (коллоидная платина) – 47 кДж /моль.

Природными катализаторами являются ферменты. Для них характерны

высокая степень специфичности и высокая эффективность. В каждой маленькой клетке нашего организма содержится более тысячи разных ферментов. Они работают одновременно и очень быстро. Даже относительно простая реакция, протекающая в крови:

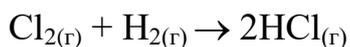


катализируется ферментом (карбоангидразой). В его отсутствии обмен CO_2 между кровью и тканями, а также между кровью и легкими не мог бы осуществиться со скоростью, обеспечивающей физиологические потребности.

Ферменты являются значительно более эффективными катализаторами по сравнению с неорганическими. Например, энергия активации для разложения H_2O_2 в присутствии коллоидной платины равна 47 кДж/моль, а в присутствии фермента каталазы – менее 8 кДж/моль; энергия активации для гидролиза сахарозы в присутствии ионов H^+ равна 102,4 Дж/моль, а в присутствии фермента дрожжевой инвертазы – 32-40 Дж/моль.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Укажите, какие факторы влияют на скорость химических реакций?
2. Во сколько раз следует увеличить давление газовой смеси, чтобы скорость тримолекулярной реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NOCl}_{(г)}$ увеличилась в 125 раз? (Ответ: в 5 раз).
3. При температуре 50°C скорость одной реакции в 3 раза больше скорости второй. Температурный коэффициент первой реакции равен двум, второй реакции – трем. При какой температуре скорости обеих реакций сравняются? (Ответ: $77,1^\circ\text{C}$).
4. При 20°C две реакции протекают с одинаковой скоростью. При какой температуре скорость второй реакции в два раза превысит скорость первой? Температурный коэффициент первой реакции равен двум, а второй – трем. (Ответ: $37,1^\circ\text{C}$).
5. Почему в цепной реакции:

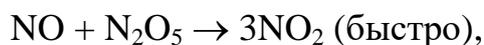
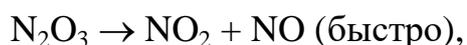
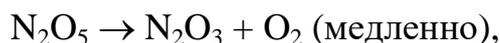


зарождение цепи начинается с термической диссоциации молекулы хлора, а не водорода?

6. Рассчитайте, во сколько раз возрастает скорость реакции разложения оксида азота (V) в реакции:



при увеличении концентрации оксида азота (V) в 3 раза, если известно, что реакция идет по стадиям:



7. Рассмотрите гипотетическую реакцию. Стадией, определяющей ее скорость, является процесс $\text{A}_{(\text{r})} + 2\text{B}_{(\text{r})} \rightarrow \text{C}_{(\text{r})}$. Укажите, к каким изменениям скорости реакции должно привести: а) увеличение вдвое концентрации вещества А; б) увеличение вдвое концентрации вещества В?
8. Экспериментально установлено, что скорость образования вещества С по реакции $2\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightarrow \text{C}_{(\text{r})}$ не зависит от концентрации В и возрастает в четыре раза при увеличении вдвое концентрации вещества А.
- а) Запишите выражение для скорости данной реакции.
- б) Чему должна быть равна начальная скорость реакции, если исходные концентрации А и В равны 0,3 и 0,5 моль/л соответственно.

Тема:

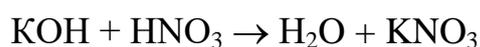
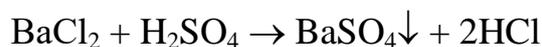
Химическое равновесие

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми.

Обратимыми называют реакции, которые при одних и тех же условиях одновременно протекают в противоположных направлениях. Например:



Реакции протекают необратимо, если в результате реакции образуются вещества, переходящие в другую фазу (газ, осадок) или малодиссоциированные (H_2O и др.):



Различают реакции практически и абсолютно необратимые.

Под **практически необратимыми реакциями** понимают необратимые при данных условиях реакции, но возможно подобрать условия, при которых реакция пойдет в противоположном направлении, как правило, это реакции, в которых выделяется осадок или образуется малодиссоциирующее вещество. **Абсолютно необратимыми** считаются те реакции, в которых обратный процесс невозможен ни при каких условиях, как правило, в этих реакциях выделяется газообразное вещество.

К обратимым реакциям применимо понятие «химическое равновесие». Химическим равновесием называют такое состояние системы, при котором

скорость прямой реакции \vec{U} равна скорости обратной реакции $\overset{\leftarrow}{U}$. Равенство

$\vec{U} = \overset{\leftarrow}{U}$ является кинетическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянством величины энергии Гиббса системы. Равенство $\Delta G=0$ является термодинамическим условием химического равновесия.

При этом условии в системе устанавливаются равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, их обычно обозначают формулой вещества в квадратных скобках: $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$, $[\text{HI}]$. Химическое равновесие характеризуется постоянным для данных условий значением равновесных концентраций всех реагирующих веществ.

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакций к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная, называемая **константой равновесия** ($K_{\text{равн.}}$). Это формулировка закона действующих масс для химического равновесия.

Для реакций (1) и (2) константы равновесия имеют соответственно вид:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \qquad K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]}$$

Константа равновесия показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее, чем обратная при одинаковой температуре и концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от исходной концентрации веществ в системе.

В первом приближении константа равновесия характеризует выход продуктов реакции. Если, например, константа равновесия значительно больше единицы, то выход продукта велик.

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса реакции следующим соотношением:

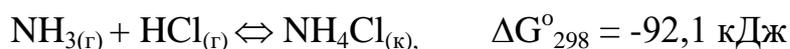
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p,$$

где R – универсальная газовая константа (8,31 Дж/моль×К); T – абсолютная температура (К); K_p – константа равновесия.

При замене натурального логарифма на десятичный ($\ln a = 2,303 \lg a$) получаем формулу для расчета константы равновесия:

$$\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K_p$$

Рассчитаем константу равновесия для реакции:



$$\lg K_p = \frac{\Delta G^\circ_{298}}{2,3 \times R \times T} = -\frac{-92,1}{2,3 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298} \approx 16$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{[NH_3][HCl]} = 10^{16}$$

Константа равновесия показывает, что равновесие практически полностью смещено в сторону образования продукта реакции.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока остаются постоянными условия, при которых оно установилось.

При изменении условий равновесие нарушается, через некоторое время в системе вновь наступает равновесие, характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех реагирующих веществ. *Переход от одного равновесного состояния к другому называют смещением (сдвигом) равновесия.*

Равновесие смещается потому, что изменение условий по-разному влияет на скорость прямой и обратной реакций. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при смещении равновесия становится больше. Если, например, скорость прямой реакции становится больше скорости

обратной реакции ($\vec{U} > \overset{\leftarrow}{U}$), то равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции.

Предсказать направление смещения равновесия позволяет **принцип Ле Шателье-Брауна** (принцип подвижного равновесия): *при изменении условий равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению*, а именно:

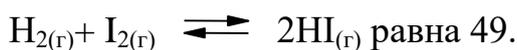
1. С увеличением концентрации одного из исходных веществ или уменьшением концентрации одного из продуктов реакции равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции; с уменьшением концентрации одного из исходных веществ или увеличением концентрации одного из продуктов реакции – в сторону образования исходных веществ.
2. С повышением давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа газообразных частиц; с понижением – в сторону образования большего числа газообразных частиц.

3. С повышением температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции; с понижением – в сторону экзотермической реакции.

Введение катализатора в систему, находящуюся в состоянии равновесия, не изменяет равновесных концентраций реагентов. Катализатор в равной мере снижает энергию активации как для прямой, так и для обратной реакций. Катализатор только уменьшает время, необходимое для достижения равновесия при данных условиях.

Пользуясь уравнением константы равновесия (уравнением закона действующих масс применительно к химическому равновесию), можно смещать равновесие в желаемую сторону, т.е. управлять химическим процессом. Например:

Задача. При некоторой температуре константа равновесия реакции



Исходные концентрации водорода и йода одинаковы и равны 1 моль/л.

Определите равновесную концентрацию йодоводорода, а также количества водорода и йода, которые необходимо взять для получения 2 моль/л йодоводорода.

Дано:

а) $K_{\text{равн.}} = 49$

$$C_{\text{исх.}}(\text{H}_2) = C_{\text{исх.}}(\text{I}_2) = 1 \text{ моль/л}$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

б) $\text{HI} = 2 \text{ моль/л}$

$$C_{\text{исх.}}(\text{H}_2) = C_{\text{исх.}}(\text{I}_2) = ?$$

Решение:

Примем за X количества H_2 и I_2 , вступившие в реакцию. Тогда $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = (1-X)$, а $[\text{HI}] = 2X$

$$49 = \frac{(2X)^2}{(1-X)^2};$$

$$X = 0,78 \text{ моль/л}$$

При образовании 2 моль йодоводорода прореагировало по одному моль водорода и йода.

$$\text{Тогда } \text{H}_2 = \text{I}_2 = (X - 1) \text{ моль/л}$$

$$49 = \frac{(2)^2}{(X-1)^2};$$

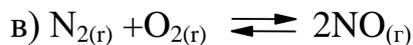
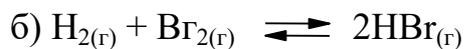
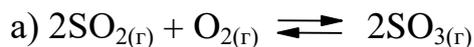
$$X = 1,3 \text{ моль/л}$$

Ответ: Для получения 2 моль/л йодоводорода необходимо взять по 1,3 моль/л водорода и йода.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Какое состояние обратимой реакции называется химическим равновесием?
2. Напишите уравнение константы равновесия для каждой из следующих обратимых реакций:
 - а) $2\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$
 - б) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CuO}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Cu}_{(\text{к})}$
 - в) $3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$
3. Сформулируйте принцип Ле Шателье-Брауна применительно к химическому равновесию.
4. Перечислите факторы, влияющие на смещение химического равновесия.
5. Укажите, к каким последствиям должно привести повышение давления в следующих равновесных системах:
 - а) $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$
 - б) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$
 - в) $3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(\text{г})}$
 - г) $2\text{PbS}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{(\text{т})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$
 - д) $\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{р})} + \text{Cl}^-_{(\text{р})}$
6. Укажите, каким образом влияет повышение температуры на следующие равновесия:
 - а) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(\text{г})}$, $\Delta H = -67,2 \text{ кДж}$
 - б) $\text{C}_{(\text{алмаз})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{графит})}$, $\Delta H = -3,6 \text{ кДж}$
 - в) $\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(\text{г})} + 4\text{O}_{2(\text{г})}$, $\Delta H = +1060 \text{ кДж}$
 - г) $\text{C}_{(\text{г})} + 2\text{S}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(\text{г})}$, $\Delta H = -112,4 \text{ кДж}$
7. Объясните, в каком направлении сместится равновесие при повышении

температуры в следующих системах (тепловой эффект реакции рассчитайте самостоятельно):



Тема:

Реакции с переносом электронов

По признаку изменения степеней окисления атомов элементов все реакции делят на окислительно-восстановительные и реакции, протекающие без изменения степеней окисления.

Реакции с переносом электронов или окислительно-восстановительные реакции (ОВ-реакции) – это широкий класс химических реакций, включающих полный или частичный переход электронов от одних атомов к другим. Процесс отдачи электронов называется *процессом окисления*. Процесс присоединения электронов называется *процессом восстановления*.

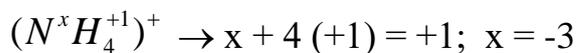
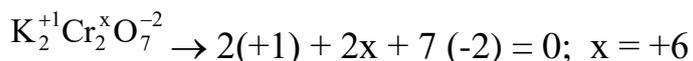
Одним из первых ученых, сформулировавших основные положения теории окислительно-восстановительных реакций (ОВ-реакций), был Лев Владимирович Писаржевский. В 1914 г. он приступил к фундаментальным работам в области теории ОВ-реакций, одним из первых сформулировал и в дальнейшем широко пропагандировал определение процесса окисления-восстановления как перехода электронов.

В процессе ОВ-реакции изменяется степень окисления двух или более элементов.

Степенью окисления называется величина условного электрического заряда атома в соединении, вызванного смещением валентных электронов от менее электроотрицательного элемента к более электроотрицательному при образовании между ними химической связи.

При вычислении степени окисления следует учитывать, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю,

а в сложном ионе – заряду иона. Например, степень окисления хрома в дихромате калия и степень окисления азота в катионе аммония:

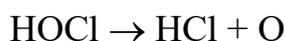


Таким образом, степень окисления хрома в $K_2Cr_2O_7$ равна +6, степень окисления азота в ионе NH_4^+ равна -3.

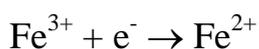
Вещества, атомы которых в ходе реакции присоединяют электроны, называют *окислителями*.

Окислителями являются те простые вещества, атомы которых обладают высокой электроотрицательностью, т. е. неметаллы: F_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , S и др. Особенно сильно их окислительная способность проявляется, когда такие вещества находятся в атомном состоянии.

Из сложных веществ к окислителям относятся химические соединения, которые содержат атомы элементов, находящихся в высоких степенях окисления: $Pb^{+4}O_2$, $Mn^{+4}O_2$, $HN^{+5}O_3$, $H_2S^{+6}O_4$, $K_2Cr_2^{+6}O_7$, $KMn^{+7}O_4$, $HCl^{+7}O_4$ и др. Однако, высокая степень окисления элемента не всегда является величиной, определяющей окислительную способность вещества. Например, из кислородсодержащих кислот хлора наиболее сильным окислителем является хлорноватистая кислота $HOCl^{+1}$ вследствие ее нестойкости:



Ионы водорода и металлов также являются окислителями, восстанавливаясь до свободного состояния или до ионов с промежуточным зарядом:



Вещества, атомы которых в ходе реакции отдают электроны, называются *восстановителями*.

К восстановителям относятся простые вещества, образованные элементами с низкой электроотрицательностью, т. е. все металлы и некоторые

неметаллы (H₂, B, C и др.).

Из сложных веществ к восстановителям относятся те, которые содержат атомы с низкими степенями окисления:



Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, могут выполнять функции как окислителей, так и восстановителей:



Частица, в которую превращается окислитель, приобретая электроны, называется сопряженным восстановителем (или восстановленной формой окислителя). Частица, в которую превращается восстановитель, теряя электроны, называется сопряженным окислителем (или окисленной формой восстановителя). Окислитель и сопряженный восстановитель или восстановитель и сопряженный окислитель составляют одну окислительно-восстановительную (или редокс-) пару.

В ОВ-реакции участвуют, как минимум, две окислительно-восстановительные пары. Одна окислительно-восстановительная пара описывает процесс окисления, другая – процесс восстановления. Таким образом, *окислительно-восстановительный процесс – диалектическое единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления.*

ОВ-процесс протекает в направлении образования менее активных окислителя и восстановителя. Например, определим, в каком направлении, в обратном или прямом, будет протекать процесс с участием двух окислительно-восстановительных пар:



На этот вопрос можно ответить, зная активность той или другой пары.

Активность окислительно-восстановительных пар определяется их стандартным окислительно-восстановительным потенциалом (E° или φ°). Окислительно-восстановительный потенциал измеряют в электрохимической ячейке типа гальванического элемента. При этом находят не абсолютные (их определить нельзя), а относительные значения, выбирая для сравнения другую ОВ-пару. Принято сравнивать с ОВ-парой $2H^+/H_2$, стандартный ОВ-потенциал которой принимают равным нулю. Если ОВ-пара содержит более сильный восстановитель, чем водород, например, цинк, железо, ионы олова (II), то ОВ-потенциал данной пары считают отрицательным. Если окислительно-восстановительная пара содержит более активный окислитель, чем H^+ , например, ионы меди (II), серебра (I), то ОВ-потенциал данной пары считают положительным. В примере (1) $E^\circ Sn^{4+}/Sn^{2+} = -0,14$ В, т. е. Sn^{2+} – более сильный восстановитель, чем водород. $E^\circ Fe^{3+}/Fe^{2+} = +0,77$ В, т. е. Fe^{3+} – более сильный окислитель, чем H^+ . Самопроизвольно электроны могут переходить только от ионов той ОВ-пары, потенциал которой ниже. В примере (1) от ионов Sn^{2+} . Направление самопроизвольного процесса между двумя ОВ-парами можно определить по разности их ОВ-потенциалов. Если разность между потенциалами ОВ-пары, содержащей окислитель (в нашем примере $E^\circ Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77$ В) и ОВ-пары, содержащей восстановитель (в нашем примере $E^\circ Sn^{4+}/Sn^{2+} = -0,14$ В) положительна, то реакция идет в прямом направлении (1); если разность отрицательна, то реакция идет в обратном направлении.

В примере возможен прямой процесс, т. к. разность ОВ-потенциалов положительна:

$$E^\circ = +0,77 - (-0,14) = +0,92 \text{ В}$$

Возможность самопроизвольного превращения веществ в ОВ-реакции, как и в любой другой химической реакции, может быть определена по изменению энергии Гиббса системы в ходе такой реакции. Энергия Гиббса для ОВ-реакции равна:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \times 10^{-3},$$

где ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса, кДж; n – количество

переходящих электронов, моль; ΔE° – разность ОВ-потенциалов; F – число Фарадея, 96500 Кл/моль.

Например, определим, возможна ли следующая реакция:



$$E^\circ \text{NO}_3^-/\text{HNO}_2 = +0,94 \text{ В}; E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1,51 \text{ В};$$

$$\Delta E^\circ = +1,51 - 0,94 = 0,57 \text{ В},$$

Подсчитаем ΔG° , зная, что, $n=10$:



$$\Delta G^\circ = -10 \times 96500 \times 0,57 \times 10^{-3} = -550 \text{ кДж}$$

Отрицательное значение ΔG° свидетельствует о возможности протекания данной реакции.

На величину ОВ-потенциала может оказывать влияние реакция среды. ОВ-потенциал меняется с изменением рН раствора во всех случаях, когда изменение рН вызывает изменение состояния окислителя или восстановителя.

Например:

$$E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO}_2 = +0,01 \text{ В (рН}>7);$$

$$E^\circ \text{NO}_3^-/\text{HNO}_2 = +0,94 \text{ В (рН}<7)$$

$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1,52 \text{ В (рН}<7);$$

$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn(OH)}_2 = +0,40 \text{ В (рН}>7)$$

Когда при изменении рН не происходит заметного изменения формы компонентов реакции, то потенциал практически не зависит от рН раствора:

$$E^\circ \text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = +1,36 \text{ В (рН 0-14);}$$

$$E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = +0,54 \text{ В (рН 0-14).}$$

Кислотность среды наиболее сильно влияет на ОВ-потенциал в том случае, когда в реакции участвуют H^+ или OH^- -ионы. С увеличением концентрации H^+ усиливается окислительная способность, особенно для кислородосодержащих соединений:

$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1,52 \text{ В (рН}<7);$$

$$E^{\circ} \text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2 = +0,59 \text{ В (pH} \approx 7);$$

$$E^{\circ} \text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-} = + 0,54 \text{ В (pH} > 7).$$

При окислении SO_3^{2-} -иона с помощью MnO_4^- -иона с изменением pH раствора изменяется и механизм окислительно-восстановительного процесса. Восстановительная способность наиболее эффективно проявляется, как правило, в щелочной среде. Например:

$$E^{\circ} \text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-} = +0,17 \text{ В (pH} < 7);$$

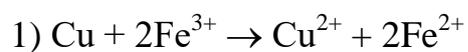
$$E^{\circ} \text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-} = -0,93 \text{ В (pH} > 7).$$

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

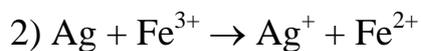
1. В чем заключается электронная теория окислительно-восстановительных реакций?
2. Назовите наиболее часто используемые окислители и восстановители.
3. Дайте определения понятиям: «степень окисления», «окислительно-восстановительная пара».
4. В каждой из перечисленных ниже реакций укажите: а) степень окисления каждого элемента; б) окислитель; в) восстановитель:
 - 1) $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{FeSO}_4$
 - 2) $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
 - 3) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - 4) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 - 5) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - 6) $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - 7) $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - 8) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - 9) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - 10) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. Запишите уравнения приведенных выше реакций в форме полуреакций окисления и восстановления, а затем суммируйте эти полуреакции в полное

уравнение реакции.

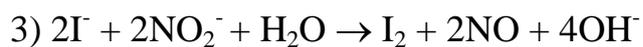
6. Определите, возможны ли следующие окислительно-восстановительные реакции:



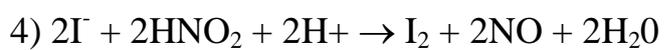
($E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ В}$; $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ В}$)



($E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = +0,80 \text{ В}$; $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ В}$)



($E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = +0,54 \text{ В}$; $E^\circ \text{NO}_2^-/\text{NO} = -0,46 \text{ В}$)



($E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = +0,54 \text{ В}$, $E^\circ \text{HNO}_2/\text{NO} = +0,99 \text{ В}$).

Раздел III

Учение о растворах. Равновесные процессы в растворах электролитов

Тема:

Учение о растворах

Растворы – однородные, однофазные системы, состоящие из двух или нескольких компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

По агрегатному состоянию различают растворы жидкие, твердые и газообразные. Жидкие растворы могут быть получены при растворении твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях. Многие сплавы металлов являются примерами твердых растворов. Примером газообразных растворов является воздух. Наибольшее значение имеют жидкие растворы.

Компонентами раствора являются растворитель и растворенные вещества. Растворителем считается тот компонент, агрегатное состояние которого в чистом виде совпадает с агрегатным состоянием раствора. Если растворенное вещество и растворитель до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считается тот компонент, который содержится в растворе в большем количестве. Если одним из компонентов является вода, то она всегда является растворителем.

Растворы представляют собой частное более общего понятия дисперсионные системы, которые характеризуются двумя составляющими: ДС – дисперсионная среда (то, в чем распределяется вещество, для раствора – растворитель) и ДФ – дисперсная фаза (распределяемое вещество, для растворов – растворенное вещество).

Дисперсионная среда (растворитель) обуславливает агрегатное состояние данной дисперсной системы (раствора). Например, газообразная дисперсная

система – воздух, где ДС его основной компонент – азот, а все остальное – ДФ. Пример твердой дисперсной системы – сталь (сплав), где железо является ДС, а все остальные компоненты – ДФ.

Для общей и неорганической химии наибольшее значение имеют дисперсные системы, в которых ДС является жидкостью, чаще всего – вода.

По величине частиц ДФ, ДС системы подразделяются:

1) Взвеси (размер частиц ДФ более 10^{-5} см). Частицы ДФ находятся во взвешенном состоянии в ДС, но при длительном стоянии взвеси разрушаются, а в присутствии стабилизаторов остаются устойчивыми. Взвеси подразделяются на суспензии (ДФ – твердое вещество) и эмульсии (ДФ – жидкость). Взвеси и эмульсии, часто встречающиеся лекарственные формы, приготовление которых требует от фармацевта определенных теоретических знаний и практических навыков.

2) Коллоидные растворы (размер частиц ДФ от 10^{-7} до 10^{-5} см). Это более стойкие дисперсные системы и при стоянии они не разрушаются. Для их разрушения необходимо вмешательство извне (действие электрического тока, высаливание, кипячение и т. д.); при этом коллоидные частицы укрупняются, и коллоидные растворы переходят во взвеси. Коллоидные растворы или золи образуются при растворении высокомолекулярных, полимерных веществ (например, раствор пектина, куриного белка, крахмальный клейстер, канцелярский клей – силикат натрия и др.).

3) Истинные или молекулярные растворы (размер частиц ДФ менее 10^{-7} см). Это однородные системы, в которых растворяемое вещество диспергируется до молекул (например – раствор сахара в воде) или даже до более мелких заряженных частиц – ионов (растворы электролитов, например – водный раствор хлорида натрия). Поскольку многие лекарственные вещества применяются в виде водных растворов, а химические реакции и подавляющее большинство биологических процессов протекает в растворах, то изучение теоретических основ процесса образования растворов является чрезвычайно важным.

Существует две теории растворов: физическая и химическая.

Физическая теория растворов (основоположники Я. Вант-Гофф, С. Аррениус – середина XIX века) предполагает, что при растворении происходят чисто физические процессы: фазовый переход, диффузия, осмос. Причем растворитель выступает как инертная среда, никаких химических процессов не происходит. Физическая теория довольно верно объясняет физические явления при растворении в разбавленных растворах. Однако такие явления как тепловые процессы, уменьшение объема (контракция) и изменение окраски при растворении она объяснить не в состоянии.

В 1887 г. в книге «Исследование водных растворов по удельному весу» Д. И. Менделеев изложил основы химической теории растворов (иногда ее называют гидратной, применительно к водным растворам). Согласно химической теории – растворение есть химический процесс взаимодействия растворяемого вещества и растворителя, при этом образуются соединения сольваты (для водных растворов гидраты). Исследуя водные растворы серной кислоты по удельному весу, Д. И. Менделеев обнаружил несколько гидратных форм $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Многообразие гидратных форм объясняется совокупностью всех физических и химических явлений, возникающих при попадании растворяемого вещества в растворитель. Однородность растворов, тепловые явления при растворении, контракция (сжатие) растворов – все эти процессы сближают растворы с химическими соединениями.

Однако растворы не подчиняются основному закону химических соединений – закону постоянства состава. Связано это с избытком растворителя, в котором может быть распределено в зависимости от концентрации различное количество растворяемого вещества, а также непрочностью тех физических и некоторых химических связей, которые образуются между молекулами и ионами растворяемого вещества и растворителя в процессе растворения. В образовании сольватов (гидратов) главную роль играют межмолекулярное, ион-дипольное взаимодействие и

водородная связь. Поэтому эти соединения менее прочны, чем те, которые возникают в результате химического взаимодействия. Некоторые гидраты, когда они переходят в кристаллическую форму (кристаллогидраты), имеют постоянный состав $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

Рассмотренные выше теории (физическую и химическую) нельзя противопоставлять, они не исключают друг друга, а взаимно дополняют и являются основой современной теории, которая опирается на теорию строения жидкостей и теорию межмолекулярного взаимодействия (основоположники русские ученые А. И. Каблуков, Н. П. Коновалов, Н. С. Курнаков).

Гидратная теория Д. И. Менделеева не применима к очень разбавленным растворам, для которых более приемлема физическая теория.

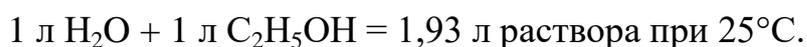
Исходя из современных представлений, **процесс растворения складывается из трех процессов, которые идут почти одновременно:**

- **Процесса гидратации (сольватации)**, который связан с химическим взаимодействием молекул растворителя с молекулами или ионами растворяемого вещества с образованием новых химических соединений – гидратов или сольватов, гидратированных ионов (аквакомплексов). Данный процесс всегда экзотермический и связан с выделением энергии, т. е. $Q_{\text{сольв.}} > 0$, $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$.
- **Процесса разрушения кристаллической решетки** и перехода растворяемого вещества в раствор (фазовый переход) – физический процесс. Последний характеризуется энтальпией фазового перехода $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, $Q_{\text{ф.п.}}$. Процесс этот всегда эндотермический, связан с поглощением энергии, т. е. $Q_{\text{ф.п.}} < 0$, $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$ и возрастанием энтропии $\Delta S^\circ > 0$.
- **Процесса диффузии** – равномерного распределения гидратированных молекул и ионов по всему объему растворителя. Это физический процесс, сопровождается незначительным эндотермическим тепловым эффектом. Таким образом, тепловой эффект процесса растворения складывается:

$$Q = Q_{\text{ф.п.}} + Q_{\text{сольв.}}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{ф.п.}} + \Delta H^\circ_{\text{сольв.}}$$

В случае, если $Q_{\text{сольв.}} > Q_{\text{ф.п.}}$, при растворении раствор будет нагреваться (например, растворы H_2SO_4 ; KOH), если $Q_{\text{сольв.}} < Q_{\text{ф.п.}}$, раствор будет охлаждаться (например, раствор KNO_3), а если $Q_{\text{сольв.}} = Q_{\text{ф.п.}}$, то температура раствора не изменяется (например, раствор NaCl). При растворении жидкостей в воде, например, спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), происходит разрушение структур воды и спирта и образование новых связей, в частности, водородной, что приводит к образованию новых структур с большей плотностью, объем раствора при этом уменьшается. Это явление называется *контракцией*. Например:



При образовании растворов твердых веществ происходит уменьшение энергии Гиббса $\Delta G^\circ < 0$, т. к. резко возрастает энтропия. Этим объясняется многообразие растворов и широкое распространение их в природе. Растворение вещества продолжается до тех пор, пока ΔG° не станет равным 0. В этом случае наступает равновесие между растворившимся и не растворившимся веществом, т. е. происходит образование *насыщенного раствора*.

Максимальная масса вещества, которая растворяется в 100 г растворителя при данной температуре, характеризует растворимость вещества и называется *коэффициентом растворимости* (k_s^t). Например, при 25°C в 100 г воды растворяется 106 г фосфата калия. Коэффициент растворимости характеризует концентрацию насыщенного раствора.

Насыщенным называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества при данной температуре. Он содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества. Раствор, в котором при одинаковых условиях растворенного вещества содержится меньше, чем в насыщенном, называется **ненасыщенным**. Раствор, содержащий растворенного вещества больше, чем насыщенный при данных условиях, называется **пересыщенным**. Пересыщенный раствор можно получить, если насыщенный раствор, приготовленный при повышенной температуре, охлаждать медленно и осторожно, предотвращая выделение избытка растворенного вещества из

раствора. Пересыщенный раствор является нестабильным. При перемешивании или попадании в него кристалла вещества начинается процесс кристаллизации, переводящий данный раствор в состояние насыщенного.

Растворимость может выражаться при помощи массовой доли в процентах:

$$S_{(x)}^{i^{\circ}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \times 100\%$$

По величине растворимости вещества подразделяются на легко растворимые ($S^{i^{\circ}} > 10$ г; $\text{AgNO}_3 - 70$ г), умеренно растворимые ($S^{i^{\circ}} = 10-1$ г), плохо растворимые ($S^{i^{\circ}} \approx (1-0,01)$ г, $\text{CaSO}_4 - 0,3$ г), практически не растворимые ($S^{i^{\circ}} \approx 0,01$; $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - 2 \times 10^{-5}$ г).

Растворимость газов в жидкостях зависит от давления и температуры. При растворении газов энтропия системы уменьшается (уменьшается термодинамическая вероятность частиц газа), поэтому влияние энтропийного фактора при низких температурах минимально, вследствие этого растворимость газов при нагревании уменьшается.

Растворимость газа существенно зависит от давления и подчиняется **закону Генри**: *масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа*. Закон Генри может быть выражен уравнением:

$$C = K \times p,$$

где C – масса газа, p – парциальное давление, K – константа Генри.

Из формулировки закона Генри следует, что на растворимость газа оказывает влияние парциальное давление газов, т. е. давление данного газа в газовой смеси в замкнутом пространстве. Это подтверждается также **законом Генри-Дальтона**: *при растворении смеси газов каждая составляющая часть растворяется пропорционально ее парциальному давлению*.

На растворимость газов влияют их физико-химические свойства и свойства растворителя, причем растворимость газов резко возрастает при

наличии химического взаимодействия между растворимым газом и растворителем. Например, растворимость аммиака в воде при н.у – 700 объемов NH_3 в 1 объеме воды.

Растворимость газов уменьшается в присутствии посторонних растворенных веществ, особенно электролитов. Зависимость эта характеризуется **законом И. М. Сеченова** и выражается формулой:

$$\frac{S_0^{t^0}}{S^{t^0}} = K \lg C,$$

где C – концентрация соли, моль/л; $S_0^{t^0}$ – растворимость газа в чистой воде (жидкости); S^{t^0} – растворимость газа в растворе соли.

На процессы жизнедеятельности организма существенное влияние оказывает растворимость газов в крови и тканевых жидкостях, особенно при патологии.

При образовании растворов изменению подвергаются как молекулы растворителя, так и молекулы растворенного вещества. Эти изменения бывают двух типов: зависящие от природы растворителя и растворяемого вещества; не зависящие от их природы, но зависящие от числа частиц в растворе (*коллигативные свойства*).

Изменения первого типа связаны с образованием сольватов (гидратов) и проявляются в изменении объема, цвета. Они специфичны для каждой пары: растворитель–растворяемое вещество. Причиной изменения второго типа является относительное уменьшение концентрации молекул растворителя в растворе. Уменьшение концентрации молекул растворителя выражено тем сильнее, чем больше концентрация растворенного вещества. Одним из проявлений коллигативных свойств является осмос.

Осмоз – самопроизвольное проникновение молекул растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой.

В 1886 г. **Я. Вант-Гофф** открыл закон: *осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если*

бы оно при этой же температуре находилось бы в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора. Для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается уравнением:

$$\pi = 1000 \times CRT,$$

где π – осмотическое давление раствора, Па; C – его молярная концентрация, моль/л; R – универсальная газовая константа 8,314 Дж/моль, T – абсолютная температура раствора.

Закон Вант-Гоффа может быть использован для определения молярной массы растворенного вещества:

$$\text{если } C = \frac{m}{M \times V}, \text{ то } M = 1000 \frac{mRT}{\pi V}$$

Диффузия, осмос и осмотическое давление играют важную роль в животных и растительных организмах. Протоплазма клеток является идеальной полупроницаемой перегородкой. Например, стенки эритроцитов непроницаемы для хлорида натрия, но проницаемы для воды.

Устойчивая величина осмотического давления в организме человека, животных, растений лежит в основе важнейших физиологических функций: процесса всасывания, выделения влаги, утоления жажды и др. Когда в организм человека внутривенно вводят в терапевтических целях растворы лекарственных препаратов, эти растворы должны иметь осмотическое давление, равное осмотическому давлению плазмы крови, которое составляет 7,4 атм. Такие растворы называются изотоническими (например, 0,9% раствор натрия хлорида). В общем случае изотоническими (изоосмотическими) называются растворы с одинаковым осмотическим давлением. Растворы с большим осмотическим давлением называются гипертоническими, с меньшим – гипотоническими.

Если поместить эритроциты в гипотонический раствор происходит *гемолиз* – разрушение оболочки эритроцитов, сопровождающееся выходом

гемоглобина в плазму крови – «лаковая кровь» (среда гипотоническая), в случае гипертонического раствора происходит *плазмолиз* – сокращение цитоплазмы клетки и отслаивание ее от оболочки, которая менее упруга (среда гипертоническая).

Явление осмоса играет важную роль в жизни растений. Оболочки клеток растений представляют собой мембраны, легко проницаемые для воды, но почти не проницаемые для веществ, растворенных во внеклеточной жидкости. Проникая в клетки, вода создает в них избыточное давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии (*тургор*).

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что такое раствор и его составляющие: растворитель, растворимое вещество?
2. Растворы газообразных, жидких и твердых веществ. Растворимость. Способы выражения растворимости (S_x^t), коэффициент растворимости (k_x^t), массовая доля (ω_x), молярная концентрация (C_x).
3. Физическая и химическая теории растворов.
4. Стадии процесса растворения: сольватация, гидратация; разрушение кристаллической решетки; диффузия.
5. Энергетические характеристики процесса растворения (энергия фазового перехода $Q_{ф.п.}$ ($\Delta H_{ф.п.}$); энергия сольватации $Q_{сольв.}$ ($\Delta H_{сольв.}$); тепловой эффект Q_p (ΔH_p); энергия Гиббса ΔG_p и др.);
6. Зависимость растворимости от природы веществ, температуры, давления: законы Генри, Генри-Дальтона, Сеченова.
7. Роль водных растворов в жизнедеятельности организмов и фармации.
8. Осмос и осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов. Закон Вант-Гоффа. Явления гемолиза, плазмолиза, тургора клеток.

Тема:

***Химические реакции и равновесные процессы
в растворах электролитов***

В 1886 г. Рауль и Вант-Гофф сформулировали закон разбавленных растворов неэлектролитов: свойства разбавленных растворов изменяются прямо пропорционально относительному числу растворенных частиц, т. е. молярной концентрации растворенного вещества.

Однако этому закону не подчиняются растворы кислот, оснований и солей. Осмотическое давление перечисленных растворов выше, чем теоретические расчетные данные. Очевидно, при растворении происходит распад молекул и количество частиц в растворе становится большим, чем исходных молекул. Чтобы распространить выше указанное уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент (*изотонический коэффициент*), показывающий во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше «нормального»:

$$\pi = iCRT$$

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличилось количество растворенных частиц, причем, как это было установлено в дальнейшем, частицы эти заряжены.

В 1887 г С. Аррениус выдвинул гипотезу диссоциации в растворах, согласно которой все вещества, имеющие ионную и полярную ковалентную связь, распадаются на ионы – положительно и отрицательно заряженные частицы, растворы которых способны проводить электрический ток. Эти вещества называются электролитами и являются проводниками второго рода. К ним относятся соли, основания, кислоты.

Будучи сторонником физической теории растворов, Аррениус отрицал участие растворителя в процессе диссоциации молекул и какое-либо взаимодействие между образовавшимися ионами и растворителем.

В 1891 г. И. А. Каблуков, объединив гипотезу диссоциации с физико-

химической теорией растворов, дал правильное объяснение процесса диссоциации. При растворении происходит, прежде всего, внедрение растворителя в структуру растворяемого вещества. Если вещество состоит из истинных молекул (связь в молекуле ковалентная или слабополярная), то под воздействием внутренней энергии растворителя происходит отрыв молекул от кристалла и переход их в раствор.

Для веществ, состоящих из полярных молекул или ионных кристаллов (связь ковалентная полярная или ионная), происходит отрыв заряженных частиц (ионов). Одновременно происходит процесс сольватации (гидратации), т. е. химического взаимодействия между ионами и растворителем (водой) с образованием гидратированных ионов (аквакомплексов):



Наиболее прочны аквакатионы (гидратированные ионы), имеющие донорно-акцепторные связи.

Диссоциация – процесс самопроизвольный, т.к. сопровождается возрастанием энтропии.

$$\Delta G_{\text{дисс.}} = \Delta H_{\text{дисс.}} - T\Delta S_{\text{дисс.}}; \quad \Delta G_{\text{дисс.}} < 0,$$

$$\Delta H_{\text{дисс.}} = \Delta H_{\text{р.с.х.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}; \quad \Delta H_{\text{р.с.х.}} > \Delta H_{\text{сольв.}},$$

где $\Delta H_{\text{р.с.х.}}$ – энтальпия разрыва химической связи, $\Delta H_{\text{сольв.}}$ – теплота сольватации: $\Delta H_{\text{р.с.х.}} > 0$, а $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$; $[\Delta H_{\text{р.с.х.}}] > [\Delta H_{\text{сольв.}}]$.

Основные положения теории электролитической диссоциации

1. Электролиты при растворении в воде диссоциируют на ионы – положительно и отрицательно заряженные частицы.
2. Под воздействием электрического тока ионы движутся: положительно заряженные к катоду (называются катионами), отрицательно заряженные к аноду (называются анионами).
3. Процесс диссоциации – процесс для слабых электролитов обратимый: распад молекул на ионы – диссоциация, соединение ионов в молекулу – моляризация.

В растворах слабых электролитов существует подвижное равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Отношение числа распавшихся на ионы частиц $N_{\text{расп.}}$ к их исходному числу $N_{\text{исх.}}$ называется степенью диссоциации (α):

$$\alpha = \frac{N_{\text{расп.}}}{N_{\text{исх.}}} \quad \alpha = \frac{N_{\text{расп.}}}{N_{\text{исх.}}} \times 100\%$$

По степени диссоциации все электролиты подразделяются на сильные ($\alpha > 30\%$) (соли, щелочи, кислоты H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HI , HBr , HClO_4 , HMnO_4 и др.) и слабые ($\alpha < 30\%$) (HCN , CH_3COOH , H_2S , H_2CO_3 , $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ и др.).

Степень диссоциации электролитов зависит от следующих факторов:

1. *От природы растворителя и растворяемого вещества, что выражается законом Кулона:*

$$f = \frac{e_1 \times e_2}{\varepsilon \times r^2},$$

где f – сила электростатического притяжения между ионами; e_1 , e_2 – заряды ионов; r – расстояние между ионами, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя (для $\text{H}_2\text{O} = 80,4$; для бензола = 2,3).

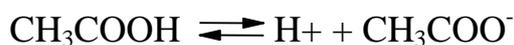
2. *От температуры.* При повышении температуры у сильных электролитов степень диссоциации уменьшается, у слабых – возрастает.

3. *От концентрации.* С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается.

4. *От наличия одноименных ионов.* Прибавление одноименных ионов уменьшает степень диссоциации. Смещение равновесия в растворах слабых электролитов в присутствии сильных электролитов с одноименными ионами происходит в сторону образования их молекул.

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, применим закон химического равновесия.

Например, для процесса диссоциации уксусной кислоты:



константа равновесия имеет вид:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации (K), величина которой зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность данного вещества распадаться на ионы, чем больше величина K, тем лучше электролит диссоциирует. При ступенчатой диссоциации вещества распад по последующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей. Иначе говоря, соблюдается неравенство: $K_1 > K_2 > K_3 \dots$

Объясняется это тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при его отрыве от нейтральной молекулы и становится большей при диссоциации по каждой следующей ступени.

Если обозначить концентрацию бинарного электролита, распадающегося на два иона, через C, степень его диссоциации в данном растворе через α , а концентрацию недиссоциированных молекул $C(1-\alpha)$, то тогда уравнение константы диссоциации имеет вид:

$$K = \frac{(C \times \alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad \text{или} \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times C$$

Это уравнение выражает **закон разбавления Оствальда** (1888 г.). Оно дает возможность вычислять степень диссоциации для бинарных электролитов при их различных концентрациях, если известна константа диссоциации.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда упрощается, т. к. $\alpha \ll 1$, то величиной α в знаменателе можно пренебречь, т. е.:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

При растворении трудно растворимых электролитов в насыщенном

растворе устанавливается равновесие между осадком и перешедшими в раствор ионами. Применяв закон действия масс к равновесной системе, состоящей из кристаллов малорастворимого вещества и его ионов в насыщенном растворе, можно написать:



При установившемся равновесии в единицу времени в раствор переходит столько ионов, сколько их снова возвращается в осадок. Константа равновесия для данной системы равна:

$$K_s = [\text{Kt}^+]^n [\text{An}^-]^m$$

Следовательно, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть постоянная величина. Она называется произведением растворимости и обозначается K_s или ПР.

Зная ΔG° данного процесса, мы можем рассчитать $K_s = \text{ПР}$. Чем ПР меньше, тем в меньшей степени осуществляется переход вещества в раствор. Зная ПР, можно вычислить концентрацию ионов и вещества в растворе, т. е. его растворимость.

Исходя из произведения растворимости, можно предвидеть, выпадет или не выпадет данное вещество в осадок. Если ионное произведение ($\text{ИП} = [\text{Kt}^+]^n [\text{An}^-]^m$) больше ПР ($\text{ИП} > \text{ПР}$), то раствор окажется пересыщенным, и из него будет выпадать осадок. Если $\text{ИП} < \text{ПР}$, то раствор окажется ненасыщенным, и в нем может раствориться дополнительное количество осадка до установления равновесия $\text{ИП} = \text{ПР}$. Так как $\text{ПР} = \text{const.}$, то введение одноименного иона в систему раствор–осадок будет смещать равновесие в сторону выпадения осадка. Данную закономерность используют в тех случаях, когда требуется возможно более полное выделение из раствора малорастворимого вещества.

Вода не является электролитом, но в ничтожно малой степени диссоциирует:



Применяя закон действующих масс к диссоциации воды, получаем:

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

Обозначив $K[\text{H}_2\text{O}]$ через $K_{\text{H}_2\text{O}}$ получаем $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$. Величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ показывает, чему равно произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде, и поэтому называется *ионным произведением воды*. Числовое значение его легко найти, т. к. K и $[\text{H}_2\text{O}]$ известны: константа диссоциации воды $K=1,8 \times 10^{-16}$, а концентрация недиссоциированных молекул воды практически (вследствие ничтожной диссоциации) равна общему числу молекул воды в 1 литре, т. е.:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ г/л} : 18 \text{ г/моль} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Следовательно:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,56 = 10^{-14}$$

Ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$. При каждой данной температуре есть величина постоянная, при 25°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$.

Для чистой воды:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Пользуясь ионным произведением воды, можно любую реакцию среды (кислую, нейтральную или щелочную) выразить на основе концентрации только водородных ионов. Количественное обозначение реакции среды можно еще более упростить, если принять за основу водородный показатель pH , определяемый соотношением $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, тогда для чистой воды $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

На схеме дано обозначение реакции среды:

$$\text{H}^+ = 10^{-1} \ 10^{-2} \ 10^{-3} \ 10^{-4} \ 10^{-5} \ 10^{-6} \ 10^{-7} \ 10^{-8} \ 10^{-9} \ 10^{-10} \ 10^{-11} \ 10^{-12} \ 10^{-13} \ 10^{-14}$$

Увеличение кислотности	Увеличение щелочности
←	→
pH = 1 2 3 4 5 6 7	8 9 10 11 12 13 14

На практике реакцию среды удобно определять при помощи индикаторов – сложных органических веществ, меняющих свой цвет в зависимости от относительной концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$.

В таблице представлена окраска некоторых индикаторов в кислой и щелочной средах:

Индикатор	Окраска	
	в кислой среде	в щелочной среде
Метиловый оранжевый	красная	желтая
Лакмус	красная	синяя
Фенолфталеин	бесцветная	красная
Метиловый фиолетовый	желто-зеленая	фиолетово-голубая
Индигокармин	голубая	желтая

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Особенности поведения электролитов в водных растворах, изотонический коэффициент.
2. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.
3. Развитие И. А. Каблуковым теории электролитической диссоциации Аррениуса.
4. Состояние ионов в водных растворах. Гидратация ионов, образование аквакомплексов.
5. Влияние природы растворителя и растворенного вещества на процесс диссоциации.
6. Понятие о сильных и слабых электролитах, степень диссоциации.
7. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Ступенчатый характер диссоциации.
8. Смещение равновесия в растворах слабых электролитов в присутствии сильных электролитов с одноименными ионами.
9. Произведение растворимости и растворимость. Условия осаждения и

растворения осадков.

10.Ионное произведение воды. Водородный показатель водных растворов кислот и оснований.

Тема:

Гидролиз солей

С точки зрения теории электролитической диссоциации Аррениуса, *гидролизом называется реакция обменного взаимодействия между водой и растворенным в ней веществом.* Важное место в неорганической и аналитической химии, в фарманализе занимает гидролиз солей. В подавляющем большинстве соли являются сильными электролитами, в водных растворах они существуют в виде гидратированных ионов. Поэтому гидролиз солей можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов соли с молекулами воды их гидратной оболочки. Образование гидратных оболочек ионов металлов происходит в результате электростатического или донорно-акцепторного взаимодействия ионов с молекулами воды. При этом донорами электронных пар являются отрицательно поляризованные атомы кислорода молекул воды, а их акцепторами – катионы металлов. Электроноакцепторная и поляризующая активность катионов зависит от строения электронной оболочки иона, величины радиуса и заряда. Сильным поляризующим действием характеризуются ионы псевдоблагородногазовые, имеющие во внешнем слое 18 электронов, или ионы с неподеленной электронной парой в ns-подуровне (18+2 электронов), несколько меньшим ионы с незавершенным d-подуровнем (1÷9 электронов). Самые слабые электроноакцепторные и поляризующие свойства у однозарядных и двухзарядных ионов с благородногазовой конфигурацией (8 электронов).

Такое различие в поляризующей активности катионов с различным строением электронных оболочек можно объяснить эффектом экранирования ядра электронами. Эффект экранирования сильно выражен у ионов благородногазовой конфигурации и слабо выражен у ионов первых трех типов.

Поляризующее действие катионов с одинаковой электронной конфигурацией можно оценить по величине ионного потенциала, который характеризует плотность электрического заряда на поверхности иона и связан с величиной положительного заряда иона и его радиусом:

$$\varphi = \frac{|z|}{r}$$

Чем больше ионный потенциал, тем сильнее поляризующее действие иона. Например, в ряду катионов с одинаковой электронной конфигурацией Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} ионные потенциалы соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Na}^+} = \frac{|+1|}{0,098} = 10,0; \quad \varphi_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{|+2|}{0,078} = 25,6; \quad \varphi_{\text{Al}^{3+}} = \frac{|+3|}{0,057} = 52,6$$

Следовательно, наиболее сильным поляризующим действием характеризуется ион Al^{3+} .

Механизм гидролиза по катиону можно представить следующей упрощенной схемой:



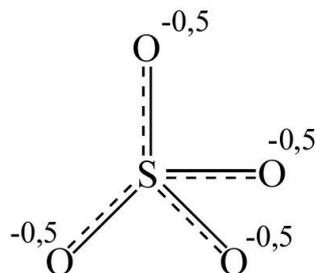
Гидратация анионов осуществляется за счет образования водородной связи отрицательно поляризованным атомом кислорода оксоаниона и положительно поляризованным атомом водорода в молекуле воды. В результате поляризующего действия аниона водородная связь превращается в ковалентную с образованием гидроаниона или молекул слабой кислоты, что ведет к накоплению в растворе гидроксид-ионов и изменению рН раствора. Этот процесс схематично можно изобразить так:



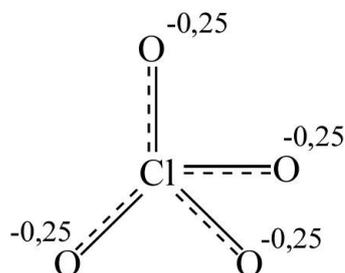
В этом процессе гидратирующие молекулы воды являются донорами протонов, а анионы – донорами электронных пар.

Ориентировочно электронодонорную активность кислородосодержащих анионов можно оценить по величине отрицательного заряда, возникающего на атомах кислорода в результате делокализации общего заряда аниона. Величина делокализованного заряда равна частному от деления общего заряда аниона на число атомов кислорода, входящих в его состав.

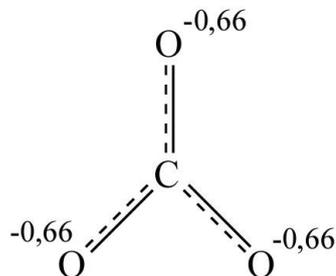
Например, в сульфат-ионе (SO_4^{2-}) четыре атома кислорода, а заряд его -2 , величина делокализованного заряда $-1/2$ или $-0,5$:



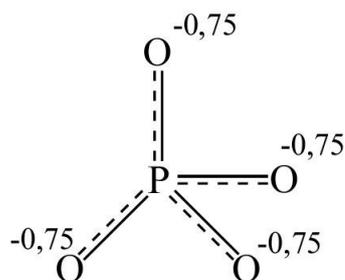
В перхлорат-ионе (ClO_4^-) тоже четыре атома кислорода, но заряд аниона -1 , поэтому величина делокализованного заряда на атомах кислорода $-1/4$ или $-0,25$:



В карбонат-ионе (CO_3^{2-}) заряд -2 делокализуется между тремя атомами кислорода:



В фосфат-ионе (PO_4^{3-}) заряд -3 делокализуется между четырьмя атомами кислорода:



Очевидно, что, чем меньше абсолютная величина делокализованного отрицательного заряда, тем слабее электронодонорная активность аниона и, соответственно, его поляризующее действие. Если величина делокализованного заряда по модулю $>0,5$, то анион – сильный донор электронных пар; если меньше или равен $0,5$, то анион – слабый донор электронных пар. Величина делокализованного заряда на атомах кислорода связана с силой кислородосодержащих кислот. Чем больше абсолютная величина заряда, тем сильнее взаимодействие между кислородом и водородом в молекуле кислоты, тем слабее кислота.

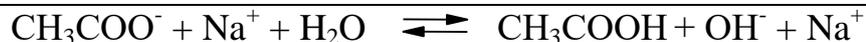
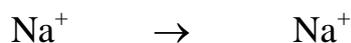
Подобная оценка электронодонорной активности применима только к тетраэдрическим (например, SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_4^{3-}) и треугольным анионам (например, CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^-).

Таким образом, гидролизу подвергаются те соли, которые при электролитической диссоциации образуют катионы или анионы, обладающие сильным поляризующим действием.

В зависимости от состава солей различают три типа гидролиза:

Гидролиз солей, образующих в растворе катионы, не обладающие поляризующими и электроноакцепторными свойствами, а анионы с высокой электронодонорной активностью, обладающие сильным поляризующим действием, т. е. гидролиз солей, образованных катионами сильного основания и анионами слабой кислоты. Такой тип гидролиза называется гидролизом по аниону.

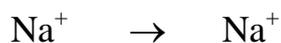
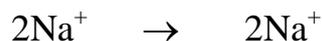
Например:



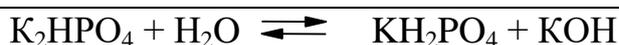
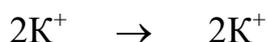
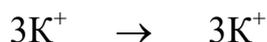
Если соль образована катионами сильного основания и анионами многоосновной слабой кислоты, гидролиз идет ступенчато, например:



гидролиз



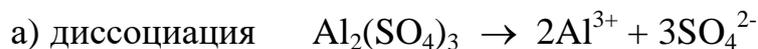
гидролиз



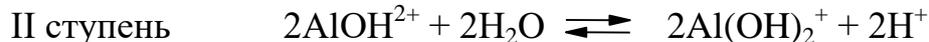
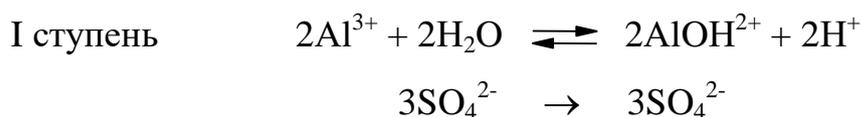
При обычных условиях гидролиз идет преимущественно по I ступени. Таким образом, при гидролизе солей этого типа образуется или слабая кислота, или кислая соль многоосновной кислоты, в растворе накапливаются гидроксид-ионы, сообщая ему щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

2. Гидролиз солей, образующих в растворе катионы, оказывающие сильное поляризующее действие, и анионы – слабые доноры электронных пар, или гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой. Такой тип гидролиза называется гидролизом по катиону.

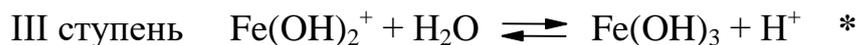
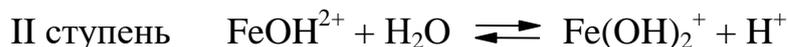
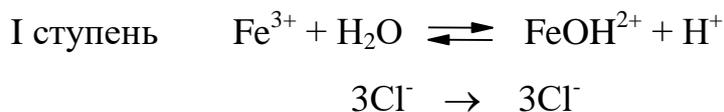
Например:



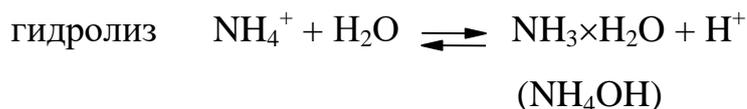
гидролиз



гидролиз



* При обычных условиях гидролиз идет по I ступени.

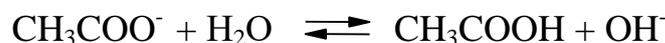
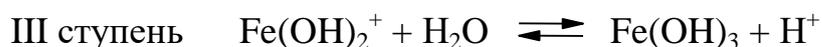
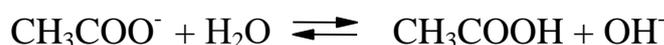


Приведенные уравнения свидетельствуют о том, что при гидролизе солей, образованных катионами слабого основания и анионами сильной кислоты, образуется или основная соль, или слабое основание, в растворе накапливаются ионы водорода, сообщая раствору кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

3. Гидролиз солей, образующих в растворе сильнополяризующие катионы и анионы – доноры электронных пар, или гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой (гидролиз по катиону и аниону).



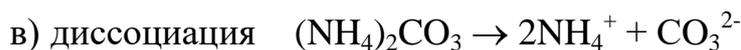
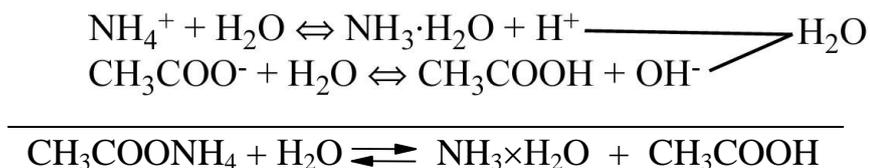
гидролиз



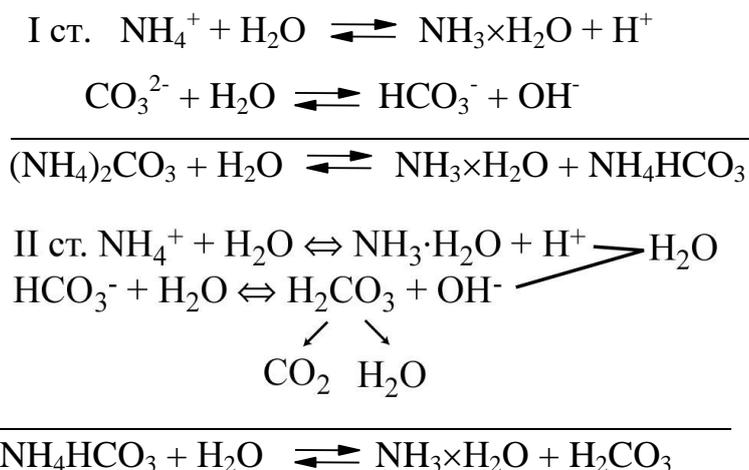
Гидролиз по II и III ступени идет лишь при нагревании и сильном разбавлении раствора.



гидролиз



гидролиз

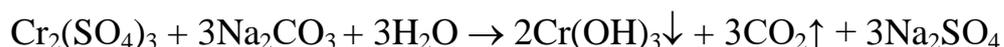
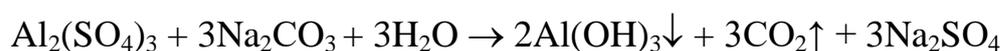


Соли, образованные ионами аммония и анионами – сильными донорами электронных пар, гидролизуются практически по I и II ступеням. Реакция среды определяется силой соответствующей кислоты и основания, например: $K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \times 10^{-5}$, $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \times 10^{-7}$. Из значений констант диссоциации видно, что гидрат аммиака более сильный электролит, чем угольная кислота, следовательно, реакция среды в растворе карбоната аммония – слабощелочная.

К рассматриваемому типу солей относятся сульфиды и карбонаты алюминия, хрома (III), железа (III). Эти соли плохо растворяются в воде, однако, вследствие того, что катионы этих солей имеют высокий ионный потенциал, при соприкосновении с водой гидролизуются полностью с образованием гидроксидов и слабых кислот:



Поэтому такие соли нельзя получить в водном растворе:



4. *Гидролиз солей, образующих в растворе катионы, не обладающие поляризующими и акцепторными свойствами, и анионы, слабые доноры электронных пар, практически не идет (pH=7).*

Процесс гидролиза является обратимым, поэтому к нему применим принцип Ле Шателье-Брауна. В соответствии с ним при разбавлении раствора гидролиз усиливается, т. к. увеличивается концентрация одного из компонентов – молекул воды. При нагревании процесс гидролиза также усиливается. Это объясняется тем, что гидролиз солей можно рассматривать как реакцию, обратную реакции нейтрализации, которая является экзотермической. Для подавления процесса гидролиза, т. е. смещения равновесия влево, следует увеличить концентрацию продукта гидролиза. Обычно для этого добавляется сильная кислота (для солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или щелочь (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой).

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что называется гидролизом, гидролизом солей?
2. Используя поляризационные представления, поясните механизм гидролиза солей по аниону, по катиону.
3. Напишите уравнения гидролиза солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_3PO_4 , FeCl_3 , K_2CO_3 .
4. Перечислите факторы, влияющие на процесс гидролиза.
5. Как можно усилить или подавить процесс гидролиза?

Тема:

***Теории кислот и оснований
(протолитическая, электронная)***

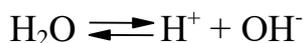
Кислоты и основания образуют исключительно важный класс соединений. Химические реакции, в которых участвуют кислоты и основания, встречаются чаще других. В клетках живых организмов многие реакции представляют собой реакции с переносом протонов. Для нормальной работы ферментов необходима очень тонкая регуляция кислотно-основного равновесия.

В результате возникшего интереса к реакциям между кислотами и основаниями появился ряд теорий: кислородная (Лавуазье, 1778 г.), водородная (Дэви, Либих, 1814 г.), электролитической диссоциации (Аррениус, 1887 г.), протолитическая (Бренстед, Лоури, 1923 г.), электронная (Льюис, 1923 г.) и др. Из перечисленных теорий в настоящее время обычно используются три последние.

Теория Аррениуса применима только для водных разбавленных растворов ($C < 1$ моль/л). В результате изучения процессов, протекающих в неводных средах или без участия растворителя, появились протолитическая (протонная) и электронная теории.

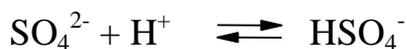
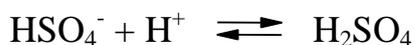
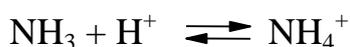
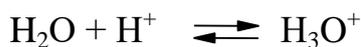
По протолитической теории кислотой называют любую частицу, отдающую протон (кислота – донор протонов), а основанием, любую частицу, присоединяющую протон (основание – акцептор протонов). Кислотами и основаниями могут быть как нейтральные молекулы, так и ионы.

Например, кислотами являются:





К основаниям относятся:



Частицы, выполняющие функции как кислоты, так и основания, называются амфолитами, например: H_2O , NH_3 , HSO_4^- , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$.

Реакции, сопровождаемые переносом протонов, называются протолитическими. Частица, в которую превращается кислота в протолитической реакции, называется сопряженным этой кислоте основанием; частица, в которую превращается основание, приобретая протон, называется сопряженной кислотой. Кислота и сопряженное ей основание или основание и сопряженная ему кислота составляют одну кислотно-основную пару.

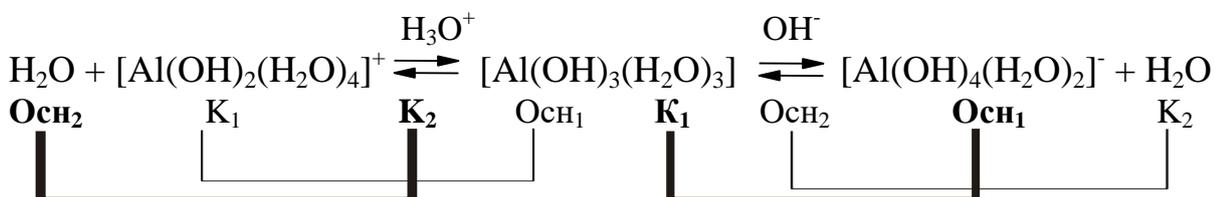
В протолитической реакции участвуют, по крайней мере, две кислотно-основные пары.

Примером протолитических реакций могут служить процессы:

- ионизации $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$
- нейтрализации $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- гидролиза по катиону $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
- гидролиза по аниону $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$

Как видно из приведенных примеров, процесс гидролиза является протолитической реакцией, в которой молекулы воды выполняют функцию либо кислоты, либо основания.

Протолиз амфолитов:



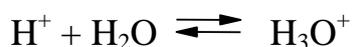
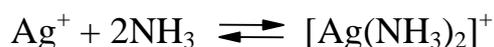
По сравнению с теорией Аррениуса протолитическая теория значительно расширяет круг кислот и оснований, дает возможность объяснить процессы ионизации, нейтрализации, гидролиза. Определение кислоты и основания логически связаны друг с другом и не связаны с растворителем.

Однако протолитическая теория не в состоянии объяснить существование апротонных (не имеющих в своем составе водород) кислот. Этому недостатка лишена электронная теория.

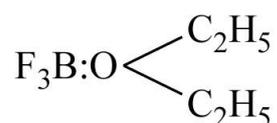
По электронной теории кислотой называется любая частица, которая может присоединяться к неподеленной электронной паре другой частицы (кислота – акцептор неподеленной электронной пары); основание – любая частица, которая имеет неподеленную электронную пару (основание – донор неподеленной электронной пары).

Примерами кислот могут служить ионы H^+ , ионы металлов (например, Ag^+ , Al^{3+} , Cr^{3+}), оксиды неметаллов (например, SO_3 , CO_2), галогениды бора и металлов (например, BF_3 , BCl_3 , $SnCl_4$, $ZnCl_2$). К основаниям относятся: аммиак и его производные, H_2O , эфиры $(C_2H_5-O-C_2H_5)_n$, гидроксид-ионы, галогенид- и халькогенид-ионы (например, Cl^- , S^{2-}).

Механизм кислотно-основного взаимодействия по электронной теории сводится к обобществлению электронной пары, например:



Электронная теория еще более расширила круг кислот и оснований, но, главное, позволила предсказать возможность образования новых веществ с чрезвычайно полезными свойствами, например:



(BF_3 – газообразное вещество, мощный катализатор ряда органических реакций – удобнее хранить и транспортировать в виде жидких эфиратов).

Дальнейшее развитие электронной теории кислот и оснований привело к представлению о «жестких» и «мягких» кислотах и основаниях (ЖМКО), в основе которого лежит учение о поляризации ионов (Б. В. Некрасов, Пирсон).

«Жесткой» называют частицу с низкой поляризуемостью, а «мягкой» – с высокой поляризуемостью.

Поляризуемость ионов заключается в деформации их электронной оболочки, которая происходит под воздействием других ионов или полярных молекул.

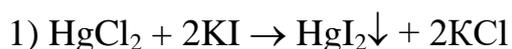
Жесткие ионы обычно имеют маленькие радиусы, большие заряды, часто благородногазовую конфигурацию (например, H^+ , Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , F^- , Cl^- , O^{2-}). Для жестких частиц характерна высокая электроотрицательность, они не окисляются или окисляются с трудом (например, CO_2 , SO_3 , H_2O , NH_3).

Мягкие ионы имеют, как правило, большие размеры, низкие заряды, часто псевдоблагородногазовую конфигурацию (например, Ag^+ , Cu^{2+} , Au^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , I^- , S^{2-}). Мягкие частицы обладают низкой электроотрицательностью и легко окисляются (например, CO , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , H^-).

Основной принцип учения о ЖМКО: мягкие кислоты эффективно взаимодействуют с мягкими основаниями, а жесткие – с жесткими.

Представление о мягких и жестких кислотах и основаниях позволяет прогнозировать прочность соединений, объясняет нахождение элементов в виде тех или других соединений в природе. Например, в природе алюминий и железо (III) встречаются в виде кислородных соединений (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$), а медь, ртуть, железо (II) – в виде сульфидов (Cu_2S , HgS , FeS_2).

В аналитической практике используется конкуренция жестких и мягких ионов:



Конкуренцией жестких и мягких частиц объясняется токсичность CO , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} :

1) оксид углерода (II), соединяясь с ионами железа (II) гемоглобина

крови, более прочно связывается с Fe (II), чем кислород;

- 2) тяжелые металлы взаимодействуют с HS-группами физиологически важных соединений.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Какие реакции называются протолитическими? Какие продукты образуются в результате протолитической реакции?
2. Какое определение кислоте и основанию дает протолитическая теория? Какие частицы называются амфолитами? Приведите примеры.
3. Какие частицы составляют кислотно-основные пары? Какие частицы называют сопряженными кислотами и сопряженными основаниями?
4. Дайте определение реакции гидролиза с позиции протолитической теории.
5. Какие достоинства и недостатки имеет протолитическая теория?
6. Какое определение кислоте и основанию дает электронная теория? Приведите примеры.
7. В чем заключается по электронной теории взаимодействие кислоты и основания? Приведите примеры.
8. Какие частицы называют «жесткими», а какие – «мягкими»? Приведите примеры.
9. Сформулируйте правило взаимодействия «жестких» и «мягких» частиц.
10. Укажите, какой из комплексных ионов самый прочный в ряду:
 - а) $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, $[\text{TiBr}_6]^{2-}$, $[\text{TiI}_6]^{2-}$;
 - б) $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuBr}_2]^-$, $[\text{CuI}_2]^-$.
11. Какая кислота в ряду HF, HCl, HBr, HI является самой сильной?
12. Какая соль в ряду AgF, AgCl, AgBr, AgI наиболее растворима в воде?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

		Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева						VII		VIII		
								(H)				
1	1	H 1 1,00794 водород								2 He 4,002602 гелий	 Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г.	
2	2	Li 3 6,941 литий	Be 4 9,01218 бериллий	B 5 10,811 бор	C 6 12,011 углерод	N 7 14,0067 азот	O 8 15,9994 кислород	F 9 18,998403 фтор	Ne 10 20,179 неон			
3	3	Na 11 22,98977 натрий	Mg 12 24,305 магний	Al 13 26,98154 алюминий	Si 14 28,0855 кремний	P 15 30,97376 фосфор	S 16 32,066 сера	Cl 17 35,453 хлор	Ar 18 39,948 аргон			
4	4	K 19 39,0983 калий	Ca 20 40,078 кальций	Sc 21 44,95591 скандий	Ti 22 47,88 титан	V 23 50,9415 ванадий	Cr 24 51,9961 хром	Mn 25 54,9380 марганец	Fe 26 55,847 железо	Co 27 58,9332 кобальт		
	5	29 Cu 63,546 медь	30 Zn 65,39 цинк	31 Ga 69,723 галлий	32 Ge 72,59 германий	33 As 74,9216 мышьяк	34 Se 78,96 селен	35 Br 79,904 бром	36 Kr 83,80 криптон			
	6	37 Rb 85,4678 рубидий	38 Sr 87,62 стронций	39 Y 88,9059 иттрий	40 Zr 91,224 цирконий	41 Nb 92,9064 ниобий	42 Mo 95,94 молибден	43 Tc [98] технеций	44 Ru 101,07 рутений	45 Rh 102,9055 родий	46 Pd 106,42 палладий	
	7	47 Ag 107,8682 серебро	48 Cd 112,41 кадмий	49 In 114,82 индий	50 Sn 118,710 олово	51 Sb 121,75 сурьма	52 Te 127,60 теллур	53 I 126,9045 йод	54 Xe 131,29 ксенон			
	8	55 Cs 132,9054 цезий	56 Ba 137,33 барий	57 La* 138,9055 лантан	72 Hf 178,49 гафний	73 Ta 180,9479 тантал	74 W 183,85 вольфрам	75 Re 186,207 рений	76 Os 190,2 осмий	77 Ir 192,22 иридий	78 Pt 195,08 платина	
	9	79 Au 196,9665 золото	80 Hg 200,59 ртуть	81 Tl 204,383 таллий	82 Pb 207,2 свинец	83 Bi 208,9804 висмут	84 Po [209] полоний	85 At [210] астат	86 Rn [222] радон			
	10	87 Fr [223] франций	88 Ra [226] радий	89 Ac** [227] актиний	104 Rf [261] резерфордий	105 Db [262] дубний	106 Sg [263] сиборгий	107 Bh [262] борий	108 Hs [265] гасий	109 Mt [266] майтнерий	110 Ds [271] дармштадтий	
	11	111 Rg [272] рентгений	112 Uub [285] унубий	113 (Uut) [] унунтрий	114 Uuq [287] унунквадий	115 (Uup) [] унунпентий	116 Uuh [292] унунгексий	117 (Uus) [] унунсептий	118 Uuo [293] унуноктый			

* Лантаноиды

58 Ce 140,12 церий	59 Pr 140,9077 празеодим	60 Nd 144,24 неодим	61 Pm [145] прометий	62 Sm 150,36 самарий	63 Eu 151,96 европий	64 Gd 157,25 гадолиний	65 Tb 158,9254 тербий	66 Dy 162,50 диспрозий	67 Ho 164,9304 гольмий	68 Er 167,26 эрбий	69 Tm 168,9342 тулий	70 Yb 173,04 иттербий	71 Lu 174,967 лютеций
---------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

** Актиноиды

90 Th 232,0381 торий	91 Pa [231] протактиний	92 U 238,0289 уран	93 Np [237] нептуний	94 Pu [244] плутоний	95 Am [243] амерций	96 Cm [247] кюрий	97 Bk [247] берклий	98 Cf [251] калifornий	99 Es [252] эйнштейний	100 Fm [257] фермий	101 Md [258] менделевий	102 No [259] нобелий	103 Lr [260] лоуренсий
-----------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Целое число в скобках – массовое число наиболее устойчивого изотопа

Таблица 2 -

Периодическая система элементов Д.И.Менделеева (длинная 18-клеточная форма)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																
1 1s ¹ 1 ВОДОРОД	2 1s ² 2 ГЕЛИЙ	3 2s ¹ 2 ЛИТИЙ	4 2s ² 2 БЕРИЛИЙ	5 2s ² 2p ¹ 2 ВАНАДИЙ	6 2s ² 2p ² 2 ХРОМ	7 2s ² 2p ³ 2 МАРГАНЕЦ	8 2s ² 2p ⁴ 2 ЖЕЛЕЗО	9 2s ² 2p ⁵ 2 КОБАЛЬТ	10 2s ² 2p ⁶ 2 НИКЕЛЬ	11 3s ¹ 2 НАТРИЙ	12 3s ² 2 МАГНИЙ	13 3s ² 3p ¹ 2 АЛЮМИНИЙ	14 3s ² 3p ² 2 УГЛЕРОД	15 3s ² 3p ³ 2 АЗОТ	16 3s ² 3p ⁴ 2 КИСЛОРОД	17 3s ² 3p ⁵ 2 ФТОР	18 3s ² 3p ⁶ 2 НЕОН																
19 3s ² 3p ¹ 2 КАЛИЙ	20 3s ² 3p ² 2 КАЛЬЦИЙ	21 3d ¹ 4s ¹ 2 СКАНДИЙ	22 3d ² 4s ² 2 ТИТАН	23 3d ³ 4s ² 2 ВАНАДИЙ	24 3d ⁴ 4s ² 2 ХРОМ	25 3d ⁵ 4s ¹ 2 МАРГАНЕЦ	26 3d ⁶ 4s ² 2 ЖЕЛЕЗО	27 3d ⁷ 4s ² 2 КОБАЛЬТ	28 3d ⁸ 4s ² 2 НИКЕЛЬ	29 3d ⁹ 4s ¹ 2 МЕДЬ	30 3d ¹⁰ 4s ¹ 2 ЦИНК	31 3d ¹⁰ 4s ² 2 ГАЛЛИЙ	32 3d ¹⁰ 4p ¹ 2 ГЕРМАНИЙ	33 3d ¹⁰ 4p ² 2 ОЛОВО	34 3d ¹⁰ 4p ³ 2 СУРЬМА	35 3d ¹⁰ 4p ⁴ 2 СЕЛЕН	36 3d ¹⁰ 4p ⁵ 2 БРОМ	37 3d ¹⁰ 4p ⁶ 2 КРИПТОН															
38 4s ¹ 2 РУБИДИЙ	39 4s ² 2 СТРОНЦИЙ	40 3d ¹⁰ 4s ¹ 2 ИТРИЙ	41 3d ¹⁰ 4s ² 2 ЦИРКОНИЙ	42 3d ¹⁰ 4s ² 2 НИОБИЙ	43 3d ¹⁰ 4s ² 2 МОЛИБДЕН	44 3d ¹⁰ 4s ² 2 ТЕХНЕЦИЙ	45 3d ¹⁰ 4s ² 2 РУДИЙ	46 3d ¹⁰ 4s ² 2 ПАЛЛАДИЙ	47 3d ¹⁰ 4s ² 2 ИРИДИЙ	48 3d ¹⁰ 4s ² 2 СЕРЕБРО	49 3d ¹⁰ 4s ² 2 КАДМИЙ	50 3d ¹⁰ 4s ² 2 ИТТЕРБИЙ	51 3d ¹⁰ 4s ² ¹ 2 ТАЛЛИЙ	52 3d ¹⁰ 4s ² ² 2 СВИНЕЦ	53 3d ¹⁰ 4s ² ³ 2 ПОЛОНИЙ	54 3d ¹⁰ 4s ² ⁴ 2 РАДОН	55 4s ¹ 2 РУБИДИЙ	56 4s ² 2 СТРОНЦИЙ	57 4s ² 4p ¹ 2 ЦЕЗИЙ	58 4s ² 4p ² 2 БАРИЙ	59 4s ² 4p ³ 2 ЛАНТАН	60 4s ² 4p ⁴ 2 СЕРБИЙ	61 4s ² 4p ⁵ 2 БАРИЙ	62 4s ² 4p ⁶ 2 РАДИЙ	63 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ	64 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ	65 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ	66 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ	67 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ	68 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ	69 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ	70 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ	71 4s ² 4p ⁶ 2 АКТИНИЙ

★ ЛАНТАНОИДЫ

72 4f ¹ 2 ЦЕРИЙ	73 4f ² 2 ПРАЗЕОДИМ	74 4f ³ 2 НЕОДИМ	75 4f ⁴ 2 ПРОМЕТИЙ	76 4f ⁵ 2 САМАРИЙ	77 4f ⁶ 2 ЕВРОПИЙ	78 4f ⁷ 2 ГАДОЛИНИЙ	79 4f ⁸ 2 ТЕРБИЙ	80 4f ⁹ 2 ДИСПРОЗИЙ	81 4f ¹⁰ 2 ГОЛЬМИЙ	82 4f ¹¹ 2 ЭРБИЙ	83 4f ¹² 2 ТУЛИЙ	84 4f ¹³ 2 ИТТЕРБИЙ	85 4f ¹⁴ 2 ЛУТЕЦИЙ	86 4f ¹⁴ 2 ЛАНТАНОИДЫ
-------------------------------------	---	--------------------------------------	--	---------------------------------------	---------------------------------------	---	--------------------------------------	---	--	--------------------------------------	--------------------------------------	---	--	---

★★ АКТИНОИДЫ

87 5f ¹ 2 ТОРИЙ	88 5f ² 2 ПРОТАКТИНИЙ	89 5f ³ 2 УРАН	90 5f ⁴ 2 ТОРИЙ	91 5f ⁵ 2 ПРОТАКТИНИЙ	92 5f ⁶ 2 УРАН	93 5f ⁷ 2 НЕПТУНИЙ	94 5f ⁸ 2 ПУЛУТОНИЙ	95 5f ⁹ 2 АМЕРИЦИЙ	96 5f ¹⁰ 2 КОРИЙ	97 5f ¹¹ 2 БЕРКЛИЙ	98 5f ¹² 2 КАЛИФОРНИЙ	99 5f ¹³ 2 ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 5f ¹⁴ 2 ФЕРМИЙ	101 5f ¹⁴ 2 МЕНДЕЛЕЕВИЙ	102 5f ¹⁴ 2 НОБЕЛИЙ	103 5f ¹⁴ 2 ЛУРЕНЦИЙ
-------------------------------------	---	------------------------------------	-------------------------------------	---	------------------------------------	--	---	--	--------------------------------------	--	---	---	--	---	---	--

Таблица 4 – НАЗВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Порядковый номер элемента	Символ	Русское название	Латинское название
1	H	Водород	Hydrogenium
2	He	Гелий	Helium
3	Li	Литий	Lithium
4	Be	Бериллий	Beryllium
5	B	Бор	Borum
6	C	Углерод	Carboneum
7	N	Азот	Nitrogenium
8	O	Кислород	Oxygenium
9	F	Фтор	Fluorum, Ftorum
10	Ne	Неон	Neon
11	Na	Натрий	Natrium
12	Mg	Магний	Magnesium
13	Al	Алюминий	Aluminium
14	Si	Кремний	Silicium
15	P	Фосфор	Phosphorus
16	S	Сера	Sulfur
17	Cl	Хлор	Chlorum
18	Ar	Аргон	Argon
19	K	Калий	Kalium
20	Ca	Кальций	Calcium
21	Sc	Скандий	Scandium
22	Ti	Титан	Titanium
23	V	Ванадий	Vanadium
24	Cr	Хром	Chromium
25	Mn	Марганец	Manganum
26	Fe	Железо	Ferrum
27	Co	Кобальт	Cobaltum
28	Ni	Никель	Niccolum
29	Cu	Медь	Cuprum
30	Zn	Цинк	Zincum
31	Ga	Галлий	Gallium

Продолжение таблицы 4

Порядковый номер элемента	Символ	Русское название	Латинское название
32	Ge	Германий	Germanium
33	As	Мышьяк	Arsenicum
34	Se	Селен	Selenium
35	Br	Бром	Bromum
36	Kr	Криптон	Krypton
37	Rb	Рубидий	Rubidium
38	Sr	Стронций	Strontium
39	Y	Иттрий	Yttrium
40	Zr	Цирконий	Zirconium
41	Nb	Ниобий	Niobium
42	Mo	Молибден	Molybdenum
43	Tc	Технеций	Technetium
44	Ru	Рутений	Ruthenium
45	Rh	Родий	Rhodium
46	Pd	Палладий	Palladium
47	Ag	Серебро	Argentum
48	Cd	Кадмий	Cadmium
49	In	Индий	Indium
50	Sn	Олово	Stannum
51	Sb	Сурьма	Stibium, Antimonium
52	Te	Теллур	Tellurium
53	I	Иод	Iodum
54	Xe	Ксенон	Xenon
55	Cs	Цезий	Caesium
56	Ba	Барий	Barium
57	La	Лантан	Lanthanum
74	W	Вольфрам	Wolframium
75	Re	Рений	Rhenium
76	Os	Осмий	Osmium
77	Ir	Иридий	Iridium
78	Pt	Платина	Platinum
79	Au	Золото	Aurum

<i>Продолжение таблицы 4</i>			
Порядковый номер элемента	Символ	Русское название	Латинское название
80	Hg	Ртуть	Hydrargyrum, Mercurium
81	Tl	Таллий	Thallium
82	Pb	Свинец	Plumbum
83	Bi	Висмут	Bismuthum
84	Po	Полоний	Polonium
85	At	Астат	Astatium
86	Rn	Радон	Radon
87	Fr	Франций	Francium
88	Ra	Радий	Radium
89	Ac	Актиний	Actinium

Таблица 5 – ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Ион	<i>r</i> , нм	Ион	<i>r</i> , нм	Ион	<i>r</i> , нм
Ac³⁺	0,112	Ag⁺	0,115	Am³⁺	0,053
As³⁺	0,058	As⁵⁺	0,046	At⁷⁺	0,062
Au⁺	0,137	B³⁺	0,027	Ba²⁺	0,135
Be²⁺	0,045	Bi³⁺	0,103	Bk³⁺	0,083
Br⁻	0,196	C⁴⁺	0,015	Ca²⁺	0,10
Cd²⁺	0,095	Ce³⁺	0,101	Ce⁴⁺	0,087
Cf⁵⁺	0,095	Cl⁻	0,181	Cl⁷⁺	0,027
Cm³⁺	0,097	Co²⁺	0,074	Co³⁺	0,061
Cr³⁺	0,061	Cr⁶⁺	0,044	Cs⁺	0,167
Cu⁺	0,077	Cu²⁺	0,073	Dy³⁺	0,091
Er³⁺	0,089	Eu²⁺	0,117	Eu³⁺	0,095
F⁻	0,133	Fe²⁺	0,078	Fe³⁺	0,064
Fr⁻	0,180	Ga³⁺	0,062	Gd²⁺	0,094
Ge²⁺	0,073	Ge⁴⁺	0,053	H⁺	0,038
Hf⁴⁺	0,071	Hg⁺	0,119	Hg²⁺	0,102
Ho³⁺	0,090	I⁻	0,220	I⁷⁺	0,053
In³⁺	0,080	Ir³⁺	0,068	K⁺	0,138

Продолжение таблицы 5

Ион	r, нм	Ион	r, нм	Ион	r, нм
La³⁺	0,103	Li⁺	0,076	Lu³⁺	0,086
Mg²⁺	0,072	Mn²⁺	0,083	Mn⁷⁺	0,046
Mo³⁺	0,069	Mo⁶⁺	0,059	N³⁻	0,146
N³⁺	0,016	N⁵⁺	0,013	Nb³⁺	0,072
Nb⁵⁺	0,064	Nd³⁺	0,098	Ni²⁺	0,069
Np⁶⁺	0,072	O²⁻	0,140	Os⁴⁺	0,063
Os⁶⁺	0,054	Os⁸⁺	0,039	P³⁺	0,044
P⁵⁺	0,038	Pa³⁺	0,104	Pa⁵⁺	0,078
Pb²⁺	0,119	Pb⁴⁺	0,077	Pd²⁺	0,086
Pd⁴⁺	0,061	Pm³⁺	0,097	Po⁴⁺	0,094
Po⁶⁺	0,067	Pr³⁺	0,099	Pr⁴⁺	0,085
Pt²⁺	0,080	Pt⁴⁺	0,062	Pu³⁺	0,100
Pu⁶⁺	0,071	Ra²⁺	0,148	Rb⁺	0,152
Re⁴⁺	0,063	Re⁷⁺	0,053	Rh³⁺	0,066
Rh⁵⁺	0,055	Ru³⁺	0,068	Ru⁵⁺	0,056
Ru⁸⁺	0,036	S²⁻	0,184	S⁴⁺	0,037
S⁶⁺	0,029	Sb³⁺	0,076	Sb⁵⁺	0,060
Sc³⁺	0,074	Se²⁻	0,198	Se⁴⁺	0,050
Se⁶⁺	0,028	Si⁴⁺	0,040	Sm³⁺	0,096
Sn⁴⁺	0,069	Sr²⁺	0,118	Ta³⁺	0,072
Ta⁵⁺	0,064	Tb³⁺	0,092	Tb⁴⁺	0,076
Tc⁴⁺	0,064	Tc⁷⁺	0,037	Te²⁻	0,221
Te⁴⁺	0,097	Te⁶⁺	0,054	Th⁴⁺	0,094
Ti³⁺	0,067	Ti⁴⁺	0,042	Tl⁺	0,150
Tl³⁺	0,088	Tm³⁺	0,088	U³⁺	0,102
U⁴⁺	0,089	U⁶⁺	0,073	V³⁺	0,064
V⁴⁺	0,053	V⁵⁺	0,035	W⁴⁺	0,066
W⁶⁺	0,042	Xe⁸⁺	0,048	Y³⁺	0,090
Yb³⁺	0,087	Zn²⁺	0,074	Zr⁴⁺	0,072

Таблица 6 – ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ

Ион	ΔH , кДж/моль	Ион	ΔH , кДж/моль	Ион	ΔH , кДж/моль
Ag⁺	- 489,53	F⁻	- 485,34	OH⁻	- 510,45
Al³⁺	- 4694,5	Fe²⁺	- 1924,6	Os²⁺	- 1857,7
Au⁺	- 644,3	Fe³⁺	- 4485,3	Pb²⁺	- 1514,6
Ba²⁺	- 1338,83	Ga³⁺	- 4702,8	Pd²⁺	- 2112,9
Br⁻	- 317,98	H⁺	- 1108,76	Pt²⁺	- 2188,2
CN⁻	- 347,27	Hg²⁺	- 1845,14	Rb⁺	- 313,80
CO₃²⁻	- 1389,09	I⁻	- 280,33	Ru²⁺	- 1874
Ca²⁺	- 1615,02	In³⁺	- 4163	Sc³⁺	- 3962
Cd²⁺	- 1836,72	Ir²⁺	- 1996	Sn²⁺	- 1000
Cl⁻	- 351,46	K⁺	- 338,9	Sn⁴⁺	- 7644
CNS⁻	- 309,62	Li⁺	- 531,36	SO₄²⁻	- 1108,76
Co²⁺	- 2079,4	Mg²⁺	- 1953,94	Sr²⁺	- 1476,95
Co³⁺	- 4711,2	Mn²⁺	- 1878,6	Ti²⁺	- 1322
ClO₄⁻	- 225,94	Mn³⁺	- 4594	Ti³⁺	- 4297
Cr²⁺	- 1924,6	NH₄⁺	- 326,35	Tl⁺	- 343,09
Cr³⁺	- 4623	NO₃⁻	- 309,62	Tl³⁺	- 4117
Cs⁺	- 280,33	Na⁺	- 422,59	V²⁺	- 1895
Cu⁺	- 581,6	Ni²⁺	- 2138,02	V³⁺	- 4406
Cu²⁺	- 2129,7	OH₃⁺	- 460,24	Zn²⁺	- 2075,26

**Таблица 7 – РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ,
ОСНОВАНИЙ, СОЛЕЙ В ВОДЕ ПРИ 20°C**

АНИОНЫ	КАТИОНЫ											
	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	H	M	P	H	H
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	M	H	P	—	H	—
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	M	M	M	H	?	M	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	H	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	—
SiO ₃ ²⁻	H	P	P	P	?	H	H	H	H	?	H	?

Продолжение таблицы 7

АНИОНЫ	КАТИОНЫ											
	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺
OH ⁻	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н	Н
F ⁻	Н	Р	Р	М	Р	Р	Н	М	Н	Р	—	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	—	Р
I ⁻	?	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М	—	Р
S ²⁻	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н
SO ₃ ²⁻	—	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	Н	?	Н	?
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	—	Н	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р
NO ₂ ⁻	?	Р	Н	?	?	—	?	?	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	?	Н	Н	Н	Н	Н	Н	?	Н	?	—	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	?	?	?	Н	Н	?	—	?	Н	?	—	?

Р – растворяется (>1 г в 100 г H₂O);

М – малорастворяется (от 0,1 г до 1 г в 100 г H₂O);

Н – не растворяется (<0,1 г в 100 г H₂O);

— – в водной среде разлагается;

? – нет достоверных сведений о существовании соединения.

**Таблица 8 – ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДЕ**

Вещество	ПР	-lgПР
Ag₃AsO₄	10^{-22}	22
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	12,2
AgBrO₃	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
AgCH₃COO	$4 \cdot 10^{-13}$	2,4
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	14,15
Ag₂CO₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	11,09
Ag₂C₂O₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,96
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,74
Ag₂CrO₄	$4 \cdot 10^{-13}$	11,4
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	15,96
AgIO₃	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
Ag₂O*	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
Ag₃PO₄	10^{-20}	20
Ag₂S	$6 \cdot 10^{-50}$	49,2
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-11}$	11,97
Ag₂SO₄	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
Al(OH)₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32
AuBr	$5 \cdot 10^{-17}$	16,3
AuBr₃	$4 \cdot 10^{-38}$	35,4
AuCl	$2 \cdot 10^{-13}$	12,7
AuCl₃	$3 \cdot 10^{-25}$	24,5
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	22,8
AuI₃	10^{-46}	46
BaCO₃	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3
BaC₂O₄ · 2H₂O	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
BaCrO₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,8
BaF₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77
Ba(IO₃)₂ · H₂O	$6,5 \cdot 10^{-10}$	9,19
BaSO₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
BeCO₃	10^{-3}	3
Be(OH)₂	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,2

Вещество	ПР	-lgПР
BiOCl	$7 \cdot 10^{-10}$	9,15
Bi(OH)₃	$3 \cdot 10^{-32}$	31,5
Bi₂S₃	10^{-72}	72
CaCO₃	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3
CaC₂O₄ · H₂O	$2 \cdot 10^{-9}$	8,7
CaCrO₄	$7 \cdot 10^{-4}$	3,2
CaF₂	$4 \cdot 10^{-11}$	10,4
Ca(IO₃)₂ · 6H₂O	$7 \cdot 10^{-7}$	6,2
Ca(OH)₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,26
Ca₃(PO₄)₂	10^{-29}	29
CaSO₄ · 2H₂O	10^{-5}	5
CdCO₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	11,28
CdC₂O₄ · 3H₂O	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,82
Cd(OH)₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,7
Ce₂(C₂O₄)₃ · 10H₂O	$2,5 \cdot 10^{-29}$	28,60
Ce(IO₃)₃	$3,5 \cdot 10^{-10}$	9,46
CoCO₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$	12,84
CoC₂O₄	$6 \cdot 10^{-8}$	7,2
Co(OH)₂ (розовый)	$2,0 \cdot 10^{-16}$	14,7
Cr(OH)₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$	30,20
CsClO₄	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
Cs₂[PtCl₆]	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$	8,28
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	19,49
CuCO₃	$2,4 \cdot 10^{-10}$	9,62
CuC₂O₄	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
CuCl	10^{-6}	6,0
CuI	10^{-12}	12,0
Cu(OH)₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
(CuOH)₂CO₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,11
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	35,2
Cu₂S	10^{-48}	48

<i>Продолжение таблицы 8</i>		
Вещество	ПР	-lgПР
FeCO₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6
FeC₂O₄	$2 \cdot 10^{-7}$	6,7
Fe(OH)₂	10^{-15}	15
Fe(OH)₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	37,42
FePO₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,89
FeS	$5 \cdot 10^{-13}$	17,3
GeS	$3 \cdot 10^{-35}$	34,5
Hg₂Br₂	$5,2 \cdot 10^{-23}$	22,28
Hg₂CO₃	$9 \cdot 10^{-17}$	16,05
Hg₂C₂O₄	$2 \cdot 10^{-13}$	12,7
Hg₂Cl₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
Hg₂CrO₄	$2 \cdot 10^{-9}$	8,7
Hg₂I₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$	28,35
HgO	$3 \cdot 10^{-26}$	25,5
Hg₂O	10^{-23}	23
HgS (черный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
HgS (красный)	$4 \cdot 10^{-53}$	52,4
Hg₂S	10^{-47}	47,0
Hg₂SO₄	$6 \cdot 10^{-7}$	6,2
K[B(C₆H₅)₄]	$2,25 \cdot 10^{-8}$	7,65
KClO₄	10^{-2}	2,0
K₃[Co(NO₂)₆]	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
KIO₄	$8,3 \cdot 10^{-4}$	3,08
K₂[PtCl₆]	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
La₂(C₂O₄)₃	$2,5 \cdot 10^{-27}$	27,60
La(OH)₃	$2 \cdot 10^{-19}$	18,7
Li₂CO₃	$2 \cdot 10^{-3}$	2,7
LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$	2,42
Li₃PO₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
MgCO₃	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
MgC₂O₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$	4,07
MgF₂	$7 \cdot 10^{-9}$	8,2

Вещество	ПП	-lgPP
MgNH_4PO_4	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	9,22
MnCO_3	10^{-11}	11
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-13}$	12,7
MnS (розовый)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$	$9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Na_3AlF_6	$4 \cdot 10^{-10}$	9,4
NaIO_4	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4 \cdot 10^{-8}$	7,4
$\text{Ni}(\text{CN})_2$	$3 \cdot 10^{-23}$	22,5
NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,89
NiC_2O_4	$4 \cdot 10^{-10}$	9,4
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-15}$	14,7
NiS (α)	10^{-19}	19
NiS (β)	10^{-24}	24
NiS (γ)	10^{-26}	26
PbBr_2	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,12
PbC_2O_4	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,46
PbCl_2	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
PbF_2	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,50
PbI_2	$8 \cdot 10^{-9}$	8,1
$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	12,85
$\text{Pb}_3(\text{PO}_3)_2$	$8 \cdot 10^{-43}$	42,1
PbS	10^{-27}	27
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
RbClO_4	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
$\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_8]$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	14,82
$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_8]$	$9 \cdot 10^{-8}$	7,2
SnI_2	10^{-4}	4,0
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$6 \cdot 10^{-27}$	26,2

Продолжение таблицы 8

Вещество	ПР	-lgПР
Sn(OH)₃	10^{-56}	56
SnS	10^{-28}	26
SrCO₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrC₂O₄·H₂O	$5,6 \cdot 10^{-8}$	7,25
SrCrO₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
SrF₂	$2,8 \cdot 10^{-9}$	8,55
Sr(OH)₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,49
SrSO₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
TlBrO₃	$8,5 \cdot 10^{-5}$	4,07
Tl₂CO₃	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,76
Tl₂CrO₄	$9,8 \cdot 10^{-13}$	12,01
TlI	$3,6 \cdot 10^{-8}$	7,44
TlIO₃	$3,4 \cdot 10^{-6}$	5,47
Tl(OH)₃	10^{-45}	45
Tl₂S	$5 \cdot 10^{-21}$	20,3
UO₂(IO₃)₂	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
UO₂NH₄PO₄	$4,4 \cdot 10^{-27}$	26,36
UO₂(OH)₂	10^{-22}	22,0
VO(OH)₂	$7,4 \cdot 10^{-23}$	22,13
ZnCO₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,82
ZnC₂O₄ · 2H₂O	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Zn(OH)₂	10^{-17}	17
ZnS (α) (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
ZnS (β) (вюрцит)	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60
Zr(OH)₄	10^{-54}	54,0

Таблица 9 – КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Основание	Формула	t, °С	K _b	pK _b
Гидразин	N ₂ H ₄ • H ₂ O	25	1,2 • 10 ⁶	5,9
Гидроксид				
алюминия	Al(OH) ₃	25	(III) 1,38 • 10 ⁻⁹	8,86
аммония («истинная» константа)	NH ₄ OH	25	6,3 • 10 ⁻⁵	4,2
аммония («кажущаяся» константа)	NH ₄ OH	25	1,79 • 10 ⁻⁵	4,75
бария	Ba(OH) ₂	25	2,3 • 10 ⁻¹	0,64
ванадия (III)	V(OH) ₃	25	(III) 8,3 • 10 ⁻¹²	11,08
галлия	Ga(OH) ₃	18	(II) 1,6 • 10 ⁻¹¹	10,8
железа (II)	Fe(OH) ₂	18	(III) 4 • 10 ⁻¹²	11,4
		25	(II) 1,3 • 10 ⁻⁴	3,89
железа (III)	Fe(OH) ₃	25	(II) 1,82 • 10 ⁻¹¹	10,74
		25	(III) 1,35 • 10 ⁻¹²	11,87
кадмия	Cd(OH) ₂	30	(II) 5,0 • 10 ⁻³	2,30
кальция	Ca(OH) ₂	25	(II) 4,3 • 10 ⁻²	1,37
кобальта (II)	Co(OH) ₂	25	(II) 4 • 10 ⁻⁵	4,4
лантана	La(OH) ₃	25	(III) 5,2 • 10 ⁻⁴	3,30
лития	LiOH	25	6,75 • 10 ⁻¹	0,17
магния	Mg(OH) ₂	25	(II) 2,5 • 10 ⁻³	2,60
марганца (II)	Mn(OH) ₂	30	(II) 5,0 • 10 ⁻⁴	3,30
меди (II)	Cu(OH) ₂	25	(II) 3,4 • 10 ⁻⁷	6,47
натрия	NaOH	25	5,9	-0,77
никеля	Ni(OH) ₂	30	(II) 2,0 • 10 ⁻⁵	4,6
свинца	Pb(OH) ₂	25	9,6 • 10 ⁻⁴	3,02
скандия	Sc(OH) ₃	25	(III) 7,6 • 10 ⁻¹⁰	9,12
стронция	Sr(OH) ₂	25	(II) 1,50 • 10 ⁻¹	0,82
таллия (I)	TlOH	25	> 10 ⁻¹	<1
тория	Th(OH) ₄	25	(IV) 2,0 • 10 ⁻¹⁰	9,70
хрома (III)	Cr(OH) ₃	25	(III) 1,02 • 10 ⁻¹⁰	9,99
цинка	Zn(OH) ₂	25	(II) 4 • 10 ⁻⁵	4,4
Гидроксиламин	NH ₂ OH • H ₂ O	25	9,33 • 10 ⁻⁹	8,03

Таблица 10 – КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Кислота	Формула	t, °C	K _a	pK _a
Азотистая (0,5 н.)	HNO ₂	18	4 · 10 ⁻⁴	3,4
Азотоводород (азотистоводородная кислота)	HN ₃	25	2 · 10 ⁻³	4,59
Азотная	HNO ₃	25	4,36 · 10	-1,64
Алюминиевая (мета)	HAlO ₂	18	4 · 10 ⁻¹³	12,4
		25	6 · 10 ⁻¹³	12,22
Борная (мета)	HBO ₂	18	7,5 · 10 ⁻¹⁰	9,12
Борная (орто)	H ₃ BO ₃	25	(I) 5,8 · 10 ⁻¹⁰	9,24
		20	(II) 1,8 · 10 ⁻¹³	12,74
		20	(III) 1,6 · 10 ⁻¹⁴	13,80
Борная, четырех	H ₂ B ₄ O ₇	25	(I) · 10 ⁻⁴	~4
		25	(II) · 10 ⁻⁹	~ 9
Бромноватая	HBrO ₃	18	2 · 10 ⁻¹	0,7
Бромноватистая	HBrO	25	2,06 · 10 ⁻⁹	8,7
Бромоводород (бромистоводородная кислота)	HBr	25	1 · 10 ⁻⁹	-9
Водорода пероксид (перекись водорода)	H ₂ O ₂	30	2,63 · 10 ⁻¹²	11,58
Галлия гидроксид	H ₃ GaO ₃	18	(II) 5 · 10 ⁻¹¹	10,3
		18	(III) 2 · 10 ⁻¹²	11,7
Гермаиновая	H ₂ GeO ₃	25	(I) 1,7 · 10 ⁻⁹	8,77
		25	(II) 1,9 · 10 ⁻¹³	12,2
Йодная (мета)	HIО ₄	25	2,3 · 10 ⁻²	1,64
Иодная (орто)	H ₅ IO ₆	25	(I) 3,09 · 10 ⁻²	1,51
		25	(II) 7,08 · 10 ⁻⁹	8,15
		16	(III) 2,5 · 10 ⁻¹³	12,60
Йодноватая	HIО ₃	25	1,7 · 10 ⁻¹	0,77
Иодоводород (йодистоводородная кислота)	HI	25	1 · 10 ⁻¹¹	11
Кислота кремниевая (мета)	H ₂ SiO ₃	18	(I) 2,2 · 10 ⁻¹⁰	9,66
		18	(II) 1,6 · 10 ⁻¹²	11,80
Кремниевая (орто)	H ₄ SiO ₄	25	(I) 2 · 10 ⁻¹⁰	9,7
		30	(II) 2 · 10 ⁻¹²	11,7
		30	(III) 1 · 10 ⁻¹²	12,0
		30	(IV) 1 · 10 ⁻¹²	12,0

<i>Продолжение таблицы 10</i>				
Кислота	Формула	t, °C	K _a	pK _a
Марганцовая	HMnO ₄	25	2 · 10 ⁻²	-2,3
Молибденовая	H ₂ MoO ₄	18	(II) 1 · 10 ⁻⁶	6,0
Мышьяковая (орто)	H ₃ AsO ₄	25	(I) 5,89 · 10 ⁻³	2,22
		25	(II) 1,05 · 10 ⁻⁷	6,98
		18	(III) 3,89 · 10 ⁻¹²	11,41
Мышьяковистая (мета)	HAsO ₂	25	6 · 10 ⁻¹⁰	9,2
Мышьяковистая (орто)	H ₃ AsO ₃	25	(I) 6 · 10 ⁻¹⁰	9,2
		16	(II) 1,7 · 10 ⁻¹⁴	13,77
Оловянистая	H ₂ SnO ₂	18	6 · 10 ⁻¹⁸	17,2
Оловинная.	H ₂ SnO ₃	25	4 · 10 ⁻¹⁰	9,4
Родановодород (роданистоводородная кислота)	HSCN	18	1,4 · 10 ⁻¹	0,85
Свинцовистая	H ₂ PbO ₂	18	2 · 10 ⁻¹⁶	15,7
Селенистая	H ₂ SeO ₃	25	(I) 3,5 · 10 ⁻³	2,46
		25	(II) 5 · 10 ⁻⁸	7,3
Селеновая	H ₂ SeO ₄	25	(I) 1 · 10 ³	-3
		25	(II) 1,2 · 10 ⁻²	1,9
Селеноводород	H ₂ Se	18	(I) 1,7 · 10 ⁻⁴	3,77
		18	(II) 1 · 10 ⁻¹¹	11,0
Серная	H ₂ SO ₄	25	(I) 1 · 10 ³	-3
		25	(II) 1,2 · 10 ⁻²	1,9
Сернистая	H ₂ SO ₃	25	(I) 1,58 · 10 ⁻²	1,8
		25	(II) 6,31 · 10 ⁻⁸	7,20
Сероводород	H ₂ S	25	(I) 6 · 10 ⁻⁸	7,2
		25	(II) 1 · 10 ⁻¹⁴	14,0
Сурьмяная (орто)	H ₃ SbO ₄	18	4 · 10 ⁻⁵	4,4
Сурьмянистая (мета)	HSbO ₂	18	1 · 10 ⁻¹¹	11,0
Теллуристая	H ₂ TeO ₃	25	(I) 3 · 10 ⁻³	2,5 7,7
		25	(II) 2 · 10 ⁻⁸	
Теллуровая	H ₂ TeO ₄	25	(I) 2,29 · 10 ⁻⁸	7,64
		18	(II) 6,46 · 10 ⁻¹²	11,19
Теллуроводород	H ₂ Te	25	1,0 · 10 ⁻³	3,0

<i>Продолжение таблицы 10</i>				
Кислота	Формула	t, °C	K _a	pK _a
Тиосерная	H ₂ S ₂ O ₃	25	(I) 2,2 • 10 ⁻¹	0,66
		25	(II) 2,8 • 10 ⁻²	1,56
Угольная («истинная» константа)	H ₂ CO ₃	25	(I) 1,32 • 10 ⁻⁴	3,88
Угольная («кажущаяся» константа)	H ₂ CO ₃	25	(I) 4,45 • 10 ⁻⁷	6,35
		25	(II) 4,69 • 10 ⁻¹¹	10,33
Фосфористая (орто)	H ₃ PO ₃	25	(I) 1,6 • 10 ⁻³	1,80
		25	(II) 6,3 • 10 ⁻⁷	6,2
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	25	(I) 7,52 • 10 ⁻³	2,12
		25	(II) 6,31 • 10 ⁻⁸	7,20
		25	(III) 1,26 • 10 ⁻¹²	11,9
Фосфорная, дву- (пирофосфорная)	H ₄ P ₂ O ₇	18	(I) 1,4 • 10 ⁻¹	0,85
			(II) 1,0 • 10 ⁻¹	1,95
			(III) 2,1 • 10 ⁻⁷	6,68
			(IV) 4,1 • 10 ⁻¹⁰	9,39
Фосфорноватистая	H ₃ PO ₂	25	7,9 • 10 ⁻²	1,1
Фтороводород (плавиковая кислота)	HF	25	6,61 • 10 ⁻⁴	3,18
Хлорноватистая	HClO	25	6,01 • 10 ⁻⁸	7,3
Хлороводород (соляная кислота)	HCl	25	1 • 10 ⁻⁸	-7
Хромовая	H ₂ CrO ₄	25	(I) 1 • 10	-1
		25	(II) 3,16 • 10 ⁻⁷	6,50
Циановодород (синильная кислота)	HCN	25	7,9 • 10 ⁻¹⁰	9,1

**Таблица 11 – КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ
КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ**

Комплексный ион	Уравнение диссоциации	$K_{\text{нест.}}$
$[\text{AgBr}_2]^-$	$[\text{AgBr}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$	$\sim 10^{-7}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{AgI}_2]^-$	$[\text{AgI}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{I}^-$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{BiI}_4]^-$	$[\text{BiI}_4]^- \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 4\text{I}^-$	$7,08 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$[\text{CdI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$	$4,67 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,56 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$6,16 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$\sim 10^{-30}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$2,75 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-41}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-38}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^-$	$\sim 10^{-16}$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{NCS}^-$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$\sim 10^{-14}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$1,99 \cdot 10^{-17}$

**Таблица 12 – ЗНАЧЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ
ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ**

Электрод	Электродная реакция	E° , В
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,05
Rb^+ / Rb	$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,93
K^+ / K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,93
Cs^+ / Cs	$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,92
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,91
$\text{Sr}^{2+} / \text{Sr}$	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
Na^+ / Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,36
$\text{Sc}^{3+} / \text{Sc}$	$\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$	-2,08
$\text{Be}^{2+} / \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,85
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,63
V^{2+} / V	$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,19
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,91
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25

<i>Продолжение таблицы 12</i>		
Электрод	Электродная реакция	E⁰, В
Mo ³⁺ / Mo	Mo ³⁺ + 3e ⁻ = Mo	-1,20
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,13
W ³⁺ / W	W ³⁺ + 3e ⁻ = W	-0,05
2H⁺ / H₂	2H⁺ + 2e⁻ = H₂	0,00
Ge ²⁺ / Ge	Ge ²⁺ + 2e ⁻ = Ge	+0,01
Sb ³⁺ / Sb	Sb ³⁺ + 3e ⁻ = Sb	+0,2
Bi ³⁺ / Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+0,23
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,34
Hg ⁺ / Hg	Hg ⁺ + 1e ⁻ = Hg	+0,79
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,80
Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+0,99
Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1,19
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,50

**Таблица 13 – ЗНАЧЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ**

Уравнение процесса	E⁰, В
Азот	
3N ₂ + 2e ⁻ = 2N ₃ ⁻	-3,4
N ₂ + 4H ₂ O + 2e ⁻ = 2NH ₂ OH + 2OH ⁻	-3,04
N ₂ + 4H ₂ O + 4e ⁻ = N ₂ H ₄ + 4OH ⁻	-1,16
NO ₂ ⁻ + H ₂ O + e ⁻ = NO + 2OH ⁻	-0,46
NO ₃ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ = NO + 4OH ⁻	-0,14

Уравнение процесса	E^0 , В
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
Алюминий	
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$[\text{AlF}_6]^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663
Барий	
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,905
Бериллий	
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	- 1,847
$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,909
Бор	
$[\text{BF}_4]^- + 3e^- = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,04
$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165
Бром	
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$2\text{BO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
Ванадий	
$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	1,175
$\text{V}^{3+} + 3e^- = \text{V}$	-0,255
$\text{VO}^+ + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{V} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25
Висмут	
$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	-0,46
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,320
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,8

Уравнение процесса	E^0 , В
Водород	
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	-2,251
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
Железо	
$FeS + 2e^- = Fe + S^{2-}$	-0,95
$FeCO_3 + 2e^- = Fe + CO_3^{2-}$	-0,756
$Fe(OH)_3 + e^- = Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,53
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,037
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,356
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,771
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{3+} + 4H_2O$	1,700
Золото	
$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$	-0,61
$Au^{3+} + 2e^- = Au^+$	1,401
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,498
$Au^+ + e^- = Au$	1,692
Йод	
$2IO_3^- + 6H_2O + 10e^- = I_2 + 12OH^-$	0,21
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	0,25
$2IO^- + 2H_2O + 2e^- = I_2 + 4OH^-$	0,45
$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	0,49
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,536
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$	1,19 1,4
$2HIO + 2H^+ + 2e^- = I_2 + 2H_2O$	1,4
Кадмий	
$CdS + 2e^- = Cd + S^{2-}$	-1,175
$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2e^- = Cd + 4CN^-$	-1,09
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cd + 4NH_3$	-0,61

<i>Продолжение таблицы 13</i>	
Уравнение процесса	E ⁰ , В
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403
Калий	
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,924
Кальций	
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,03
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,866
Кислород	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Кобальт	
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,83
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,1
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17
$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$	0,33
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1,808
Кремний	
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	- 1,7
$[\text{SiF}_6]^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	- 1,2
$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
Литий	
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	- 3,045
Магний	
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	- 2,69
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,862

<i>Продолжение таблицы 13</i>	
Уравнение процесса	E ⁰ , В
Марганец	
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,179
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,564
$MnO_4^- + 2 H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$MnO_2^- + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,223
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	1,509
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,692
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnO_2 + 2H_2O$	2,257
Медь	
$CuS + 2e^- = Cu + S^{2-}$	-0,71
$[Cu(CN)_2]^- + e^- = Cu + 2CN^-$	-0,43
$CuI + e^- = Cu + I^-$	-0,185
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cu + 4NH_3$	- 0,07
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,153
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,337
$Cu^{2+} + Cl^- + e^- = CuCl$	0,53
$Cu^{2+} + Br^- + e^- = CuBr$	0,64
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$	0,84
$Cu^{2+} + 2CN^- + e^- = [Cu(CN)_2]^-$	1,12
Молибден	
$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = Mo + 8OH^-$	-1,05
$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$	-0,200
$MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Mo + 4H_2O$	0,154
Мышьяк	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	0,56
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = AsO_2^- + 4OH^-$	-0,71
Натрий	
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714

<i>Продолжение таблицы 13</i>	
Уравнение процесса	E ⁰ , В
Никель	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,49
Олово	
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,90
$[\text{SnF}_6]^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151
Ртуть	
$\text{HgS} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,69
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,788
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,850
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
Рубидий	
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- = \text{Rb}$	-2,925
Свинец	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,2
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+}$	1,694
Селен	
$\text{Se} + 2\text{e}^- = \text{Se}^{2-}$	-0,92
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15

Уравнение процесса	E ⁰ , В
Сера	
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,75
$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
$\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
Серебро	
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- = \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	-0,29
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$	0,344
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,373
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,799
Стронций	
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sr}$	- 2,888
Сурьма	
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,675
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,212
$\text{SbO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,446
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,58
Титан	
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,630
$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,23
$[\text{TiF}_6]^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,19
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0,88
$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+}$	-0,368
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,1
Углерод	
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475

Уравнение процесса	E^0 , В
Фосфор	
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
Фтор	
$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,1
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
Хлор	
$2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451
Хром	
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	- 0,913
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	- 0,407
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,188
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
Цинк	
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	- 1,26
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763

<i>Продолжение таблицы 13</i>	
Уравнение процесса	E ⁰ , В
Цирконий	
$ZrO^{2+} + 2H^+ + 4e^- = Zr + H_2O$	-1,570
$ZrO^{2+} + 4H^+ + 4e^- = Zr + 2H_2O$	-1,553
$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	-1,539
$ZrO_2 + 4H^+ + 4e^- = Zr + 2 H_2O$	-1,43

Таблица 14 – ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ (АКТИВНОСТИ) МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au



активность металлов уменьшается

ЛИТЕРАТУРА:

1. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Э.Т. Оганесян [и др.]. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 447 с.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд; под ред. Ю.А. Ершова. – 10-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2014. – 560 с.
3. Слесарев, В.И. Химия. Основы химии живого: учебник для вузов / В.И. Слесарев. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Химиздат, 2000. – 768 с.
4. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2010. – 752 с.
5. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н.С. Ахметов. – 6-е изд., испр. – М.: Высш. шк.; 2005. – 743 с.
6. Беликов, В.Г. Фармацевтическая химия в 2-х частях: уч. пособие / В.Г. Беликов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МЕДпресс-информ, 2007. – 624 с.
7. Вергейчик, Т.Х. Токсикологическая химия: учебник / Т.Х. Вергейчик; под ред. проф. Е.Н. Вергейчика. – М.: МЕДпресс-информ, 2009. – 400 с.
8. Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ. – XIV изд. – Т. III. – М.: 2018; URL: <http://www.femb.ru>

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

**Компанцев Владислав Алексеевич,
Гокжаева Лариса Петровна,
Щербакова Лариса Ивановна,
Зяблицева Надежда Сергеевна**

Введение в неорганическую химию

Учебное пособие

Подписано в печать _____

Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Печать ротап rintная.

Усл. печ. л. Уч. изд.л.

Тираж _____ экз. _____

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО
ВолгГМУ Минздрава России.

357532, г. Пятигорск, проспект Калинина, 11