

Министерство транспорта Российской Федерации
Федеральное агентство железнодорожного транспорта
ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный
университет путей сообщения»

Кафедра «Химия и экология»

Е.В. Муромцева, С.М. Дрюцкая

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
И СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВ**

Рекомендовано
Методическим советом ДВГУПС
в качестве учебного пособия

Хабаровск
Издательство ДВГУПС
2010

УДК 54(075.8)
ББК Г1я73
М 915

Рецензенты:

Кафедра «Химия»
Тихоокеанского государственного университета
(заведующий кафедрой кандидат химических наук, доцент
Т.Б. Панасюк)

Кандидат химических наук,
научный сотрудник института материаловедения ХНЦ ДВО РАН
Н.Ф. Карпович

Муромцева, Е. В.

М 915 Основы теории химических процессов и строения веществ :
учебное пособие / Е. В. Муромцева, С. М. Дрюцкая. – Хабаровск :
Изд-во ДВГУПС, 2010. – 133 с. : ил.

Учебное пособие разработано в соответствии с профессионально-образовательной программой.

Содержит необходимую информацию о строении атома и вещества, химической термодинамике и кинетике, основные понятия, термины, определения, а также индивидуальные задания и тестовый контроль для проверки знаний студентов.

Предназначено для студентов 1-го курса инженерно-технических специальностей ДВГУПС дневной формы обучения, изучающих дисциплину «Химия».

УДК 54(075.8)
ББК Г1я73

© ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения» (ДВГУПС), 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие содержит краткие теоретические сведения и основные понятия по следующим основным разделам химии, изучаемым студентами первого курса дневной формы обучения всех специальностей: «Классы неорганических соединений», «Основные законы химии», «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика и равновесие», «Строение атома», «Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева», «Химическая связь», «Строение и свойства твердого вещества». В пособие также включены тестовые задания, примеры решения типовых задач и индивидуальные задания по каждой теме.

Индивидуальные задания выполняются студентами по вариантам самостоятельно. Номер варианта указывает преподаватель. При оформлении отчета по индивидуальному заданию, студент должен указать номер варианта и исходные данные, а также по ходу выполнения пояснять все необходимые формулы и расчеты.

Для удобства выполнения заданий, основная справочная информация приведена в приложениях.

Цель данной методической разработки – научить студентов решать задачи по вышеуказанным темам. Это позволит им в полном объеме освоить конкретные темы как в теоретическом, так и в практическом плане.

Учебное пособие дополняет и углубляет изучение материала, прослушанного на лекции. При выполнении индивидуального задания студент проявляет умение самостоятельно пользоваться справочной литературой, находить необходимую информацию и самостоятельно мыслить.

В данное пособие, по мнению авторов, включены наиболее характерные задания, для решения которых студенту необходимо изучить теоретические сведения проанализировать полученную информацию и только после этого выполнить задание.

Разделы 1, 4, 5, 6, 7, 8 составлены доцентом кафедры «Химия и экология» ДВГУПС, канд. техн. наук Е.В. Муромцевой, 1, 2, 3, 7, 8 – доцентом кафедры «Химия и экология» ДВГУПС, канд. биол. наук С.М. Дрюцкой.

1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. Теоретические сведения

Химия – это естественная наука о веществах, их строении, свойствах и взаимопревращениях.

Важнейшей задачей химии является получение веществ и материалов с нужными для различных конкретных целей свойствами.

Вещество и поле – две формы существования материи. *Вещество* – это форма материи, которая обладает собственной массой, т. е. массой покоя. Химия изучает главным образом вещество, организованное в атомы, молекулы, ионы и радикалы. *Поле* – форма существования материи, которая тесно связана с энергией. Посредством поля осуществляется взаимодействие между частицами вещества. Классификация веществ приведена на рис. 1 (в данном курсе рассматриваются разделы неорганической химии, то и внимание уделено неорганическим веществам).

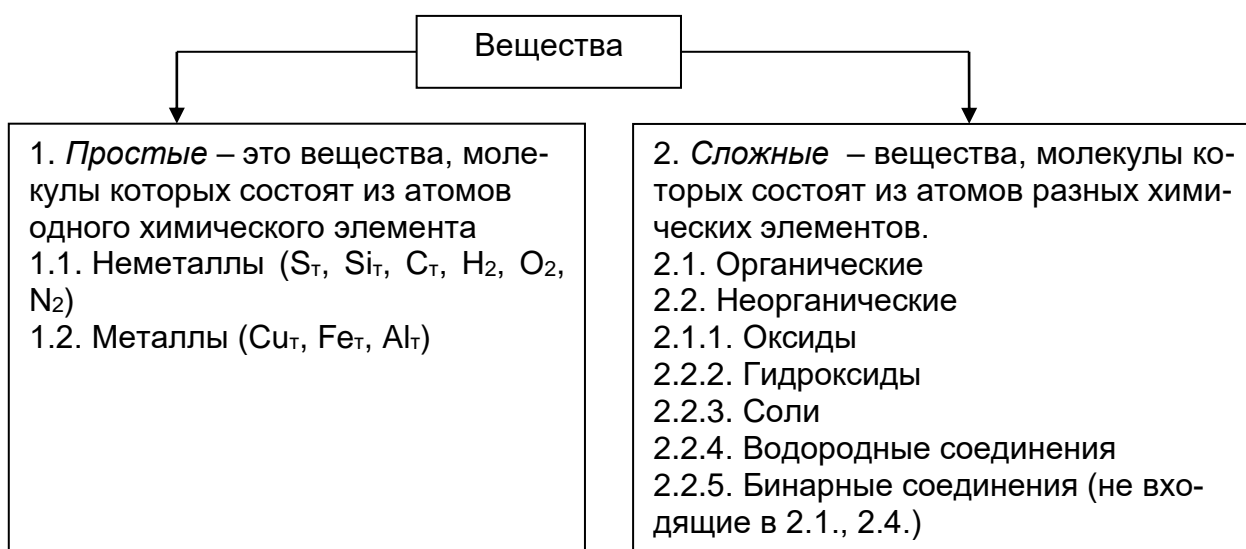


Рис. 1. Классификация веществ

Оксиды – это бинарные соединения, состоящие из атомов химического элемента и кислорода. Общая формула оксидов: $\text{Э}_x\text{O}_y$. Получены оксиды всех элементов, кроме Ne, Ar, He.

Выделяют две группы оксидов:

солеобразующие:

основные – их образуют атомы металлов I-, II главных подгрупп (исключение Be) и атомы металлов побочных подгрупп в низших степенях окисления (+1, +2) (Na₂O, CaO, MnO);

кислотные – их образуют неметаллы, и металлы побочных подгрупп в высших степенях окисления (CO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_7) Большинство кислотных оксидов растворимы и взаимодействуют с водой с образованием кислот (прил. 1):

амфотерные – их образуют металлы главных и металлы побочных подгрупп в промежуточных степенях окисления (+ 3, +4, +5) (BeO , Al_2O_3 , ZnO , MnO_2). Практически все амфотерные оксиды нерастворимы и не взаимодействуют с водой.

несолеобразующие: оксиды неметаллов, не образующие кислотных гидроксидов и не вступающие в реакции солеобразования, например, CO , N_2O , NO , SiO .

Таблица 1

Химические свойства оксидов

Основные	Амфотерные	Кислотные
<p>Реагируют с избытком кислоты с образованием соли и воды. Основным оксидам соответствуют основания.</p> <p>1. Взаимодействие с водой (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов)</p> $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ <p>2. С кислотами</p> $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>3. С кислотными оксидами</p> $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$ <p>4. С амфотерными оксидами</p> $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t^0} 2\text{LiAlO}_2$	<p>Проявляют свойства основных и кислотных оксидов</p> <p>1. Взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями</p> $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ <p>2. Реагируют с основными и кислотными оксидами</p> $\text{ZnO} + \text{CaO} \xrightarrow{t^0} \text{CaZnO}_2$ $\text{ZnO} + \text{CO}_2 \xrightarrow{t^0} \text{ZnCO}_3$	<p>Реагируют с избытком щелочи с образованием соли и воды. Кислотным оксидам часто соответствуют кислоты.</p> <p>1. Большинство взаимодействуют с водой (искл. SiO_2)</p> $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ <p>2. Со щелочами</p> $\text{NaOH} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>3. С основными оксидами</p> $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{BaO} \xrightarrow{t^0} \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ <p>4. С амфотерными оксидами</p> $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 \xrightarrow{t^0} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Гидроксиды – продукты прямого или косвенного взаимодействия оксидов с водой. Общая формула гидроксидов: $\text{Э}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По химическим свойствам различают кислотные, основные и амфотерные ($\text{Me}(\text{OH})_n$) гидроксиды, соответствующие кислотным, основным и амфотерным оксидам.

Кислотные гидроксиды (кислоты) – сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов водорода и кислотных остатков. Общая формула $\text{H}_n(\text{Э}_x\text{O}_y)$, где n – основность кислоты. Получение и свойства (табл. 2, 3).

Получение кислот

Кислородсодержащие	1. Кислотный оксид+вода	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$
	2. Неметалл+сильный окислитель	$3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$
	3. Соль+менее летучая кислота	$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 \uparrow + \text{NaHSO}_4$
Бескислородные	1. Водород+неметалл	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
	2. Соль+менее летучая кислота	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl} + \text{NaHSO}_4$

Химические свойства кислот

Кислородсодержащие	Бескислородные
1. Изменяют окраску индикатора лакмус – красный, метилоранж – розовый	
2. Взаимодействие с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода (кроме концентрированной серной кислоты, азотной кислоты любой концентрации)	
$\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$	$\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
3. Взаимодействие с основными оксидами	
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. Взаимодействие с основаниями	
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
5. Взаимодействие с амфотерными оксидами	
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6. Взаимодействие с солями, если образуется малорастворимое, летучее или малодиссоциирующее вещество	
$\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
7. Разложение при нагревании	
Слабые кислоты легко разлагаются $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{t^0} \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{t^0} \text{H}_2 + \text{S}$

Кислоты классифицируют по нескольким признакам:

1) **по составу кислотного остатка** – кислородсодержащие ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$) и бескислородные ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{S}$);

2) **основности** (количеству атомов водорода, способных замещаться атомами металла) – одноосновные ($\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{HBr}$) двухосновные ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{CO}_3$), трехосновные ($\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{AsO}_4$).

3) **силе электролита** – сильные ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{HCl}$), средней силы (H_3PO_4), слабые ($\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3$).

Основные гидроксиды (основания) – соединения атомов металла с гидроксогруппами. Общая формула оснований: $\text{Me}(\text{OH})_n$, где n – кислотность основания. Получение и свойства оснований показаны в табл. 4, 5.

Таблица 4

Получение оснований

Щелочи	1. Металл+вода	$2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$
	2. Оксид+вода	$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$
	3. Электролиз растворов щелочных металлов	$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$
Нерастворимые основания	Соль+щелочь	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Таблица 5

Химические свойства оснований

Щелочи	Нерастворимые основания
1. Взаимодействие с кислотами	
$\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. Взаимодействие с кислотными оксидами	
$2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	не характерны
3. Действие индикаторов	
<i>лакмус</i> становится синим, <i>фенолфталеин</i> – малиновым, <i>метиловый оранжевый</i> – желтым	окраска не изменяется
4. Взаимодействие с амфотерными оксидами	
$2\text{KOH} + \text{ZnO} = \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	не реагируют
5. Взаимодействие с солями, если образуется малорастворимая соль или малорастворимое основание	
$2\text{NaOH} + \text{CuCl}_2 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$	не реагируют
6. При нагревании	
не разлагаются (кроме LiOH)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t^0} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
Амфотерные гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Be}(\text{OH})_2$ и другие	
Взаимодействуют с кислотами $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Взаимодействуют со щелочами $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

Основания классифицируют:

1) **по числу гидроксогрупп** – однокислотные (NaOH, KOH и т. д.) и многокислотные (Ca(OH)₂, Al(OH)₃ и т. д.);

2) **растворимости в воде** – растворимые (*щелочи*), гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (NaOH, KOH) и нерастворимые (Cu(OH)₂, Cr(OH)₃).

3) **химическому характеру** взаимодействия с кислотами и основаниями – *типичные* (основания) и *амфотерные* (гидроксиды), которые при взаимодействии с кислотами выступают как основания, а со щёлочью – как кислоты (Be(OH)₂, Zn(OH)₂, Al(OH)₃).

Соли – это сложные вещества, состоящие из атомов металлов и кислотных остатков.

При полном замещении ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металла образуются **средние (нормальные) соли**. Общая формула Me_x(ЭO_y)_n. Получение и свойства показаны в табл. 6, 7.

Таблица 6

Получение солей

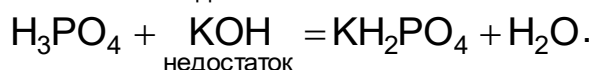
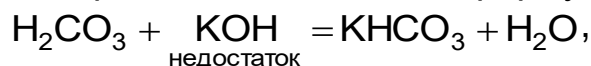
	Средние (нормальные) соли	
	металл+неметалл	Mg + Cl ₂ = MgCl ₂
1. С использованием металлов	металл (стоящий до H)+ +кислота (кроме HNO ₃ , H ₂ SO ₄ конц.)	Zn + 2HCl = ZnCl ₂ + H ₂ ↑
	металл (более активный, чем металл в соли)+соль	Fe + CuSO ₄ = FeSO ₄ + Cu
	основной оксид+кислота	CaO + 2HCl = CaCl ₂ + H ₂ O
2. С использованием оксидов	кислотный оксид+основание	CO ₂ + Ca(OH) ₂ = CaCO ₃ ↓ + H ₂ O
	кислотный+основной оксиды	CO ₂ + CaO = CaCO ₃ ↓
	основной+амфотерный оксиды	CaO + Al ₂ O ₃ $\xrightarrow{t^0}$ Ca(AlO ₂) ₂
3. Реакция нейтрализации	кислота+основание	H ₂ SO ₄ + 2NaOH = Na ₂ SO ₄ + 2H ₂ O
4. Из солей	соль+соль	AgNO ₃ + NaCl = AgCl ↓ + NaNO ₃
	соль+щелочь	CuSO ₄ + 2NaOH = Cu(OH) ₂ ↓ + Na ₂ SO ₄
	соль+кислота	Na ₂ CO ₃ + 2HCl = 2NaCl + H ₂ O + CO ₂ ↑
Кислые соли получают такими же способами, что и средние, но при других мольных соотношениях (<i>при избытке кислоты</i>)		
NaOH + H ₂ SO ₄ = NaHSO ₄ + H ₂ O		
Основные соли образуются при взаимодействии солей со щелочами (<i>при избытке щелочи</i>)		
ZnCl ₂ + NaOH = ZnOHCl + NaCl		

Химические свойства средних солей

Разложение при прокаливании	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t^0} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
Соль+металл	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
Соль+соль	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$
Соль+щелочь	$\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$
Соль+кислота	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_3$

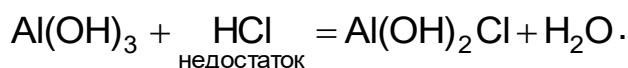
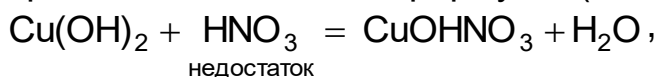
При неполном замещении ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металла образуются **кислые соли (гидросоли)**.

Это наблюдается при взаимодействии многоосновной кислоты с основаниями в тех случаях, когда количество взятого основания недостаточно для образования средней соли. Общая формула: $\text{Me}_x(\text{H}_z\text{ЭO}_y)_n$.



При частичном замещении гидроксид-ионов в молекуле основания кислотным остатком образуются **основные соли (гидроксосоли)**.

Основные соли могут быть образованы только многокислотными основаниями в тех случаях, когда взятого количества кислоты недостаточно для получения средней соли. Общая формула: $(\text{MeOH})_x(\text{ЭO}_y)_n$.



Двойные соли состоят из ионов двух разных металлов и кислотного остатка. Например, $\text{KA}(\text{SO}_4)_2$, KNaCO_3 – калий натрий карбонат.

Смешанные соли – содержат один ион металла и анионы двух кислот AlClSO_4 – алюминий хлорид сульфат.

В состав **комплексных солей** входят сложные (комплексные) ионы (в формулах они заключаются в квадратные скобки). Пример: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $2\text{NaOH} + \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Между классами неорганических соединений существует тесная генетическая связь.

1.2. Генетические ряды. Генетическая связь между классами неорганических веществ

Генетические связи – это связи между разными классами, основанные на их взаимопревращениях. Зная классы неорганических веществ, можно составить генетические ряды металлов и неметаллов. В основу этих рядов положен один и тот же элемент.

Среди металлов можно выделить две разновидности рядов:

1. Генетический ряд, в котором в качестве основания выступает щёлочь. Этот ряд можно представить с помощью следующих превращений: металл→основный оксид→щёлочь→соль.

Пример: $K \rightarrow K_2O \rightarrow KOH \rightarrow KCl$.

2. Генетический ряд, где в качестве основания выступает нерастворимое основание, тогда ряд можно представить цепочкой превращений: металл→основный оксид→соль→нерастворимое основание→основный оксид→металл.

Пример: $Mn \rightarrow MnO \rightarrow MnCl_2 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$

Среди неметаллов также можно выделить две разновидности рядов:

1. Генетический ряд неметаллов, где в качестве звена ряда выступает растворимая кислота. Цепочку превращений можно представить в следующем виде: неметалл→кислотный оксид→растворимая кислота→соль.

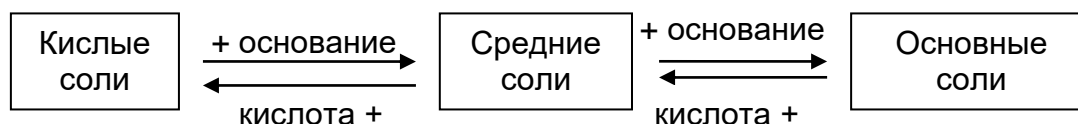
Пример: $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Na_3PO_4$.

2. Генетический ряд неметаллов, где в качестве звена ряда выступает нерастворимая кислота: неметалл→кислотный оксид→соль→кислота→кислотный оксид→неметалл.

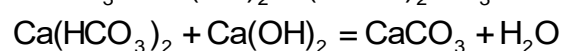
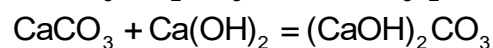
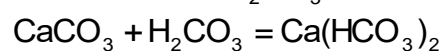
Пример: $Si \rightarrow SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Si$

Взаимосвязь между солями

Из средних солей можно получить кислые и основные соли, но возможен и обратный процесс.



Пример:



1.3. Номенклатура неорганических соединений

Химическая номенклатура – свод правил, позволяющих однозначно составить ту, или иную формулу или название любого химического вещества, зная его состав и строение.

Для составления названия неорганических соединений применяют тривиальную и рациональную номенклатуры (рис. 2).

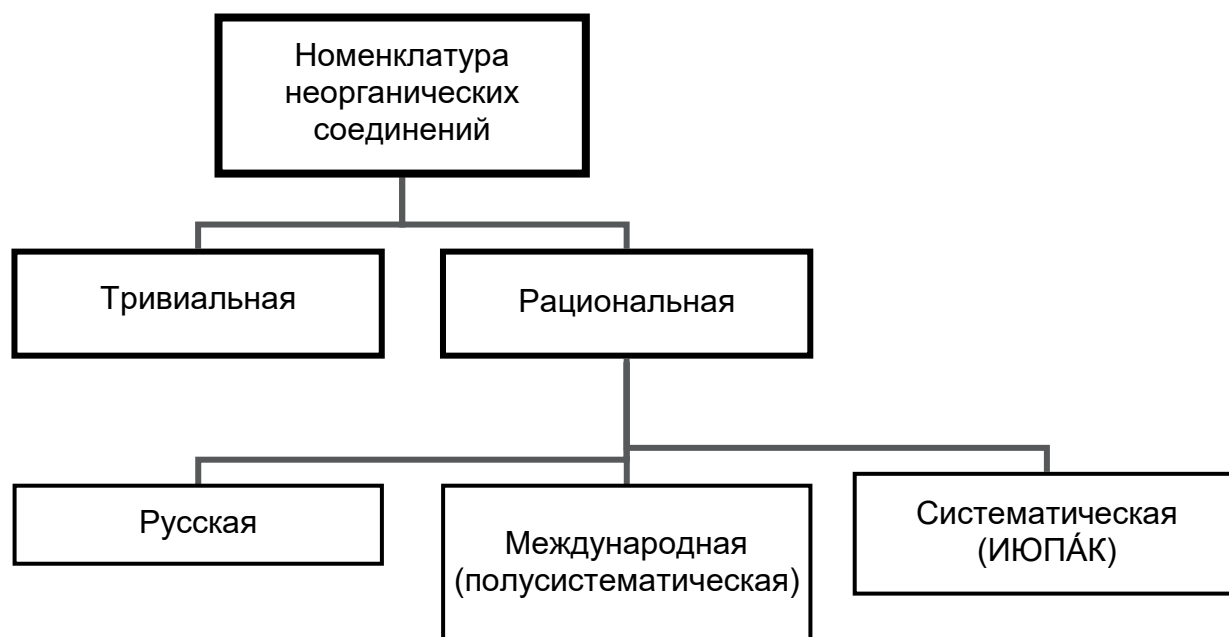


Рис. 2. Классификация номенклатуры неорганических соединений

Тривиальные названия – исторически закрепившиеся названия за какими-либо соединениями и не соответствующие никакой номенклатуре. Они не вытекают из каких-либо единых систематических принципов, не выражают строения соединения и чрезвычайно разнообразны.

К тривиальным относятся все названия минералов (природных веществ, составляющих горные породы), например: кварц (SiO_2); каменная соль, или галит (NaCl); цинковая обманка, или сфалерит; магнитный железняк или магнетит; пиролюзит (MnO_2); плавиковый шпат или флюорит (CaF_2). Некоторых солей: желтая кровяная соль (гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), красная кровяная соль (гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), медный купорос (сульфат меди CuSO_4) и гидроксидов: соляная кислота (хлороводородная HCl) и т. д. (см. табл. 10).

В основу **русской** номенклатуры положено использование русских названий химических элементов. При этом используют корни слов или усеченные корни слов. Например: NaCl – хлористый натрий.

Согласно устаревшей отечественной номенклатуре, если элемент образует только один оксид, то последний назывался *окисью*. Так, CaO назывался окисью кальция.

Если существует два или несколько оксидов данного элемента, то их названия образовывались в соответствии с числом атомов кислорода, приходящихся на один атом элемента, например: $\text{Э}_2\text{O}$ – полуокись,

ЭО – одноокись, Э₂О₃ – полутораокись, ЭО₂ – двуокись, Э₂О₅ – полупятиокись, ЭО₃ – трехокись (символом Э здесь обозначен атом соответствующего элемента).

Примеры: FeO – одноокись железа, Fe₂O₃ – полутораокись железа, Cu₂O – полуокись меди, CuO – одноокись меди. Иногда оксиды, в которых элемент проявляет низшую валентность, назывались закисями (Cu₂O – закись меди, N₂O – закись азота), а кислотные оксиды – ангидридами соответствующих кислот (N₂O₅ – азотный ангидрид, Mn₂O₇ – марганцовый ангидрид).

По русской номенклатуре для обозначения солей применяют суффиксы **-ист-** – для указания либо единственной, либо низшей степени окисления и **-н-** (иногда -ов-, -ев-) – для высшей степени окисления. Для обозначения степени окисления также пользуются русскими числительными и римскими цифрами.

Примеры: KBr – бромистый калий; FeCl₂ – хлористое железо, двухлористое железо, хлористое железо (II); FeCl₃ – хлорное железо, трёххлористое железо, хлористое железо (III).

В устаревшей русской номенклатуре названия оснований обычно образовывались, прибавлением к названию соответствующего оксида приставку **гидро-** или слово **гидрат**. Так, Ca(OH)₂ – **гидроокись** кальция, Fe(OH)₂ – **гидрат** закиси железа, Fe(OH)₃ – **гидроокись** или **гидрат** окиси железа.

По **международной** (полусистематической) номенклатуре неорганических соединений, в отличие от русской номенклатуры, название **бинарных** соединений составляется из корня латинского названия элемента и суффикса **-ид** (от греческого суффикса -idēs, означавшего отчество в собственных именах). На второе место ставится название электроположительного элемента в родительном падеже (например, NaCl – хлорид натрия). Степень окисления электроположительного элемента указывают либо римской цифрой в скобках (что предпочтительнее), либо приставками, заимствованными из греческих количественных числительных (табл. 8, 9).

Таблица 8

Числовые приставки

Множитель	Приставка	Множитель	Приставка	Множитель	Приставка
1	моно	5	пента	9	нона
2	ди	6	гекса	10	дека
3	три	7	гепта	11	ундека
4	тетра	8	окта	12	додека

Неопределенное число n указывается числовой приставкой **поли-**.

Международные и систематические названия некоторых бинарных веществ (выделены более удобные названия)

Формула	Международное название	Систематическое название
Mn_2O	оксид марганца(II)	<i>монооксид марганца</i>
Mn_2O_3	оксид марганца(III)	триоксид димарганца
MnO_2	оксид марганца(IV)	<i>диоксид марганца</i>
Mn_2O_7	оксид марганца(VII)	гептаоксид димарганца
$CuCl$	<i>хлорид меди(I)</i>	моноклорид меди
$CuCl_2$	<i>хлорид меди(II)</i>	дихлорид меди
$FeCl_2$	<i>хлорид железа (II)</i>	дихлорид железа
$FeCl_3$	<i>хлорид железа (III)</i>	трихлорид железа
NaH	<i>гидрид натрия</i>	моногидрид натрия
CaH_2	<i>гидрид кальция</i>	дигидрид кальция
Cu_2S	<i>сульфид меди (I)</i>	гемисульфид меди
CuS	<i>сульфид меди (II)</i>	моносουλфид меди
Cr_2S_3	<i>сульфид хрома(III)</i>	трисульфид дихрома
CrO_3	оксид хрома(VI)	триоксид хрома
Al_2O_3	<i>оксид алюминия</i>	тиоксид диалюминия

В настоящее время общепринятой является систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC – *International Union of the Pure and Applied Chemistry* – Международный союз теоретической и прикладной химии).

Систематическая номенклатура (номенклатура ИЮПАК) – это система наименований химических соединений и описания науки химии в целом. Она развивается и поддерживается в актуальном состоянии Международным союзом теоретической и прикладной химии – ИЮПАК.

Правила номенклатуры различных соединений содержатся в официальных изданиях ИЮПАК (табл. 10).

Систематические и тривиальные названия некоторых веществ

Формула	Систематическое название	Тривиальное название
$NaCl$	Хлорид натрия	Поваренная соль
Na_2CO_3	Карбонат натрия	Сода, кальцинированная сода
$NaHCO_3$	Гидрокарбонат натрия	Питьевая сода
CaO	Оксид кальция	Негашеная известь
$Ca(OH)_2$	Гидроксид кальция	Гашеная известь
$NaOH$	Гидроксид натрия	Едкий натр, каустическая сода, каустик
KOH	Гидроксид калия	Едкое кали

Формула	Систематическое название	Тривиальное название
K_2CO_3	Карбонат калия	Поташ
CO_2	Диоксид углерода	Углекислый газ
CO	Монооксид углерода	Угарный газ
NH_4NO_3	Нитрат аммония	Аммиачная селитра
KNO_3	Нитрат калия	Калийная селитра
$KClO_3$	Хлорат калия	Бертолетова соль
MgO	Оксид магния	Жженая магнезия

1.4. Названия неорганических соединений

• Названия и символы элементов

Символы химических элементов согласно правилам ИЮПАК приведены в периодической таблице Д.И. Менделеева. Названия химических элементов в большинстве случаев имеют латинские корни. В случае, если элемент известен в течение нескольких столетий, в ряде языков он имеет свое собственное, тривиальное название (золото, железо, медь, сера, азот и т. д.).

Разрешено использовать следующие групповые названия:

– для элементов главных подгрупп: щелочные металлы (I гр.), щелочноземельные металлы (II гр., кроме Be, Mg), халькогены (VI гр.), галогены (VII гр.), благородные газы (VIII гр.);

– для элементов побочных подгрупп: лантаноиды (La–Lu), актиноиды (Ac–Lr), редкоземельные элементы (III гр., кроме актиноидов); семейство железа (Fe, Co, Ni); семейство платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt); переходные элементы (d- и f-элементы, т. е. все элементы побочных подгрупп).

• Названия простых веществ

Простые вещества называют, как правило, так же, как и соответствующие элементы. Свои собственные названия имеют только аллотропные модификации углерода (алмаз, графит, карбин, фуллерены) и вторая модификация кислорода (озон). При названиях аллотропных модификаций остальных элементов обычно указывают ее краткую физическую характеристику (белый, красный, черный фосфор; кристаллическая и пластическая сера; серое и белое олово и т. д.).

• Формулы и названия сложных веществ

Так же, как и в формуле бинарного соединения, в формуле сложного вещества на первом месте стоит символ катиона или атома с частичным положительным зарядом, а на втором – аниона или атома с частичным

отрицательным зарядом, но места атомов или простых ионов в них занимают группы атомов или сложные ионы.

Пример: соединение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, в нем на первом месте стоит формула сложного катиона (NH_4^+), а на втором – формула сложного аниона (CO_3^{2-}). В формуле самого сложного иона на первое место ставится символ центрального атома, т. е. атома, с которым связаны остальные атомы (или группы атомов) этого иона, а в названии указывается степень окисления центрального атома – триоксокарбонат(IV) аммония. Такие названия точно отражают состав соединения, но очень громоздки. Поэтому вместо них обычно используют сокращенные международные (*полусистематические*) названия этих соединений табл. 11.

Таблица 11

Систематические и международные названия некоторых сложных веществ

Формула	Систематическое название	Международное название
Na_2SO_4	тетраоксосульфат (VI) натрия (I)	сульфат натрия
K_2SO_3	триоксосульфат (IV) калия (II),	сульфит калия
CaCO_3	триоксокарбонат (IV) кальция (II),	карбонат кальция
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	тетраоксофосфат (V) аммония	фосфат аммония
PH_4Cl	хлорид фосфония	–
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	гидроксид магния (II)	гидроксид магния

● **Кислородсодержащие кислоты**

Названия этого класса соединений строятся из группового слова «кислота» и прилагательного, которое составляется из русского корня названия элемента, окончания **-ая-** и суффиксов, указывающих, насколько степень окисления кислотообразующего элемента отличается от максимальной.

Приставки **орто-** и **мета-** применяют, чтобы различать названия кислот, молекулы которых отличаются только «содержанием воды».

$\text{H}_3\text{As}^{+3}\text{O}_3$ – **ортомышьяковистая** кислота; $\text{HAs}^{+3}\text{O}_2$ – **метамышьяковистая** кислота.

Для *высшей* или *единственной* степени окисления применяют суффиксы **-н-**, **-ов-**, **-ев-**:

$\text{H}_3\text{B}^{+3}\text{O}_3$ – борная кислота; $\text{H}_2\text{C}^{+4}\text{O}_3$ – угольная кислота;

$\text{H}_2\text{Si}^{+4}\text{O}_3$ – кремниевая кислота; $\text{H}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$ – хромовая кислота;

HN^{+5}O_3 – азотная кислота; $\text{HRe}^{+7}\text{O}_4$ – рениевая кислота;

HP^{+5}O_3 – метафосфорная кислота; $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$ – ортофосфорная кислота.

Если возможны две степени окисления, то для низшей используют суффиксы **-ист-**, **-овист-**:

$\text{H}_2\text{Se}^{+4}\text{O}_3$ – селенистая кислота; $\text{H}_2\text{Te}^{+4}\text{O}_3$ – теллуристая кислота;

$\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ – сернистая кислота.

В случае *трех* возможных степеней окисления кислотообразующего элемента, помимо упомянутых суффиксов, для самой низкой (обычно +1) применяется составной суффикс **-новатист-**:

$H_3P^{+1}O_2$ – фосфор**новатистая** кислота;

$HCl^{+1}O$ – хлор**новатистая** кислота.

В названиях кислот с *четырьмя* различными степенями окисления последовательно используют суффиксы **-н-**, **-новат-**, **-ист-** и **-новатист-**:

$HCl^{+7}O_4$ – хлорная кислота; $HCl^{+5}O_3$ – хлор**новатая** кислота;

$HCl^{+3}O_2$ – хлор**истая** кислота; $HCl^{+1}O$ – хлор**новатистая** кислота.

Для того чтобы различить кислоты, содержащие разное количество атомов кислотообразующего элемента в одной степени окисления, применяют числовые приставки:

$H_2Cr_2^{+6}O_7$ – **дихромовая** кислота; $H_2Cr_3^{+6}O_{10}$ – **трихромовая** кислота;

$H_2S_2^{+4}O_5$ – **дисернистая** кислота; $H_2B_4^{+3}O_7$ – **тетраборная** кислота.

Систематические названия кислот составляется так, будто кислота – соль водорода: H_2SO_4 тетраоксосульфат (VI) водорода, H_2CO_3 триоксокарбонат (IV) водорода. Но для наиболее известных кислот номенклатурные правила допускают применение их тривиальных названий, которые вместе с названиями соответствующих анионов приведены в табл. 12.

Таблица 12

Названия наиболее распространенных кислот и их анионов

Кислота		Анион (кислотный остаток)	
Формула	Название	Формула	Название
H_2CO_3	Угольная	HCO_3^-	Гидрокарбонат
		CO_3^{2-}	Карбонат
H_2SiO_3	Кремниевая	SiO_3^{2-}	Силикат
HNO_3	Азотная	NO_3^-	Нитрат
HNO_2	Азотистая	NO_2^-	Нитрит
H_3PO_4	Ортофосфорная (фосфорная)	$H_2PO_4^{3-}$	дигидрофосфат
		HPO_4^{3-}	гидрофосфат
		PO_4^{3-}	(Орто)фосфат
HPO_3	Метафосфорная	PO_3^-	Метафосфат
H_2SO_4	Серная	HSO_4^-	Гидросульфат
		SO_4^{2-}	Сульфат
H_2SO_3	Сернистая	HSO_3^-	Гидросульфит
		SO_3^{2-}	Сульфит
$HClO_4$	Хлорная	ClO_4^-	Перхлорат
$HClO_3$	Хлорноватая	ClO_3^-	Хлорат
$HClO_2$	Хлористая	ClO_2^-	Хлорит-
$HClO$	Хлорноватистая	ClO^-	Гипохлорит

● Основания

Согласно международной номенклатуре названия оснований составляются из слова гидроксид и названия металла. **Например**, NaOH – гидроксид натрия, KOH – гидроксид калия, Ca(OH)₂ – гидроксид кальция. Если элемент образует несколько оснований, то в названиях указывается степень его окисления римской цифрой в скобках: Fe(OH)₂ – гидроксид железа (II), Fe(OH)₃ – гидроксид железа (III).

Помимо этих названий для некоторых наиболее важных оснований применяются и другие. Например, гидроксид натрия NaOH называют едкий натр; гидроксид калия KOH – едкое кали; гидроксид кальция Ca(OH)₂ – гашеная известь; гидроксид бария Ba(OH)₂ – едкий барий.

● Средние соли кислородсодержащих кислот

Названия средних солей состоят из традиционных названий катионов и анионов. Если элемент в образующих им оксоанионах проявляет одну степень окисления, то название аниона оканчивается на **-ат**:

(NH₄)₂CO₃ – карбонат аммония; K₄SiO₄ – ортосиликат калия;

NaBiO₃ – висмутат натрия; LiBO₂ – метаборат лития.

В случае двух степеней окисления ещё используют окончание **-ит**:

BaSe⁺⁶O₄ – селенат бария; FeAs⁺⁵O₄ – ортоарсенат железа (III);

BaSe⁺⁴O₃ – селенит бария; Fe(As⁺³O₂)₂ – метаарсенит железа (II).

Если степеней окисления элемента в анионах может быть более двух, то для самой низкой (обычно +1) применяют приставку **гипо-** с окончанием **-ит**:

Na₂N₂O₂ – гипонитрит натрия; Ca(H₂PO₂)₂ – гипофосфит кальция.

Последнее вещество является средней солью, поскольку в этом анионе два атома водорода присоединены непосредственно к атому фосфора и не проявляют кислых свойств.

Названия анионов, образованных элементом в степени окисления +7, имеют приставку **пер-** и окончание **-ат**:

H₃OCl⁺⁷O₄ – перхлорат оксония; KMn⁺⁷O₄ – перманганат калия.

● Кислые и основные соли

Если в состав соли входят атомы водорода, которые при диссоциации проявляют кислотные свойства и могут быть замещены на катионы металлов, то такие соли называются кислыми. Названия таких солей образуют, добавляя к названию аниона соответствующей средней соли приставку **гидро-**, по необходимости добавляя числовую приставку:

CoHSO₄ – гидросульфат кобальта (II);

Ba(HS)₂ – гидросульфид бария;

$\text{Ba}(\text{HO}_2)_2$ – гидропероксид бария;
 $\text{Na H}_2\text{AlO}_3$ – дигидроалюминат натрия.

В случаях, когда соль, помимо кислотного остатка содержит гидроксид-ионы, такие соли называются основными. Их названия получают к названию аниона добавляют **-гидроксо**, также с числовой приставкой по необходимости:

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – карбонатгидроксо меди;
 FeOHNO_3 – нитратгидроксо железа(II);
 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – хлориддигидроксо алюминия.

• Комплексные соли

В названиях таких солей используется принцип алфавитного перечисления лигандов (с окончанием -о), название элемента- комплексообразователя (в анионной форме с суффиксом -ат) и указанием заряда иона в скобках.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диаминосеребра (I);
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия.

1.5. Примеры решения задач

Пример 1. Распределите соединения по классам и определите характер, назовите их: CaO , HNO_2 , KClO_3 , $\text{Be}(\text{OH})_2$.

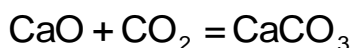
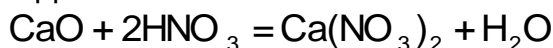
Решение: представим результаты в виде табл. 13.

Таблица 13

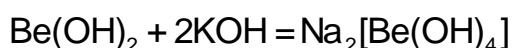
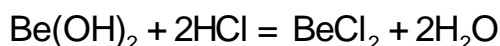
Соединение	Класс	Химический характер	Название
CaO	оксид	основной	Оксид кальция
HNO_2	гидроксид	кислотный	азотистая кислота
KClO_3	соль	средняя (нормальная)	хлорат калия
$\text{Be}(\text{OH})_2$	гидроксид	амфотерный	гидроксид бериллия

Пример 2. Докажите химический характер CaO и $\text{Be}(\text{OH})_2$ с помощью реакций.

Решение: CaO – оксид кальция, основной оксид. Реагирует с кислотой и кислотными оксидами:



$\text{Be}(\text{OH})_2$ – гидроксид бериллия. Обладает как основными, так и кислотными свойствами:



Задание 2. Определите химический характер оксидов и гидроксидов и подтвердите с помощью реакций (табл. 15).

Таблица 15

Исходные данные

Вариант	Оксиды	Гидроксиды	Вариант	Оксиды	Гидроксиды
1	CaO	H ₂ SO ₄	16	Al ₂ O ₃	NaOH
2	CO ₂	Al(OH) ₃	17	ZnO	H ₃ PO ₃
3	MnO	H ₂ SO ₃	18	N ₂ O ₅	Cr(OH) ₃
4	As ₂ O ₃	Zn(OH) ₂	19	CuO	H ₃ PO ₄
5	Na ₂ O	HNO ₃	20	Cl ₂ O ₇	Cu(OH) ₂
6	SO ₃	Pb(OH) ₂	21	Cr ₂ O ₃	HNO ₂
7	MgO	HAsO ₃	22	NO ₂	Be(OH) ₂
8	P ₂ O ₅	Mn(OH) ₄	23	K ₂ O	H ₃ BO ₃
9	Li ₂ O	H ₂ CO ₃	24	SO ₂	Ba(OH) ₂
10	Cl ₂ O ₅	Ni(OH) ₂	25	ZnO	H ₂ CrO ₄
11	PbO	HMnO ₄	26	SO ₂	Fe(OH) ₃
12	P ₂ O ₅	Cu(OH) ₂	27	CaO	H ₂ SiO ₃
13	BeO	HClO ₃	28	SiO ₂	Mn(OH) ₂
14	ZnO	Mn(OH) ₄	29	FeO	HNO ₂
15	Cr ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	30	N ₂ O ₃	Sn(OH) ₄

Задание 3. Осуществите превращения: напишите соответствующие уравнения реакций, укажите условия осуществления процесса, дайте название соединениям (табл. 16).

Таблица 16

Исходные данные

Вариант	Схемы превращений
1	C → CO ₂ → CaCO ₃ → Ca(HCO ₃) ₂ → CaCO ₃ → CaO → Ca(OH) ₂
2	Na → NaOH → Na ₂ SO ₄ → NaCl → AgCl → AgNO ₃ → Ag
3	Mg → MgO → MgSO ₄ → Mg(OH) ₂ → (MgOH) ₂ SO ₄ → MgSO ₄ → MgCO ₃
4	Al → Al(OH) ₃ → Al ₂ O ₃ → AlCl ₃ → Al(OH) ₂ Cl → Al(OH) ₃ → K[Al(OH) ₄]
5	BaCO ₃ → BaO → BaCl ₂ → Ba(OH) ₂ → BaOHCl → BaCl ₂ → BaSO ₄
6	N ₂ → NO → NO ₂ → HNO ₃ → NH ₄ NO ₃ → NH ₄ Cl → NH ₃
7	Na → NaOH → Na ₂ CO ₃ → NaHCO ₃ → CO ₂ → CaCO ₃ → Ca(HCO ₃) ₂

Вариант	Схемы превращений
8	$\text{Ba} \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow (\text{BaOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{Ba(NO}_3)_2$
9	$\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{FeOHCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$
10	$\text{Ca} \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaOHNO}_3 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 \rightarrow \text{CaNO}_2$
11	$\text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuOHNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSiO}_3$
12	$\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HPO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4$
13	$\text{Mn(OH)}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn(HSO}_4)_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 \rightarrow \text{MnOHCl} \rightarrow \text{MnCl}_2$
14	$\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO}$
15	$\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$
16	$\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgOHCl} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(NO}_3)_2 \rightarrow \text{MgO}$
17	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al(HSO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2$
18	$\text{CrO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CrOHSO}_4 \rightarrow \text{Cr(OH)}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaCrO}_2$
19	$\text{MnO} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 \rightarrow \text{MnOHCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn}$
20	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$
21	$\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOHCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}$
22	$\text{C} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CuCO}_3$
23	$\text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnBr}_2 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$
24	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuC}_2\text{O}_4$
25	$\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
26	$\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg(HSO}_4)_2 \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{MgOHCl}$
27	$\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaOHCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$
28	$\text{PbS} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{Pb(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{Pb(OH)}_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{Pb(OH)}_4]$
29	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{FeOH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FePO}_4$
30	$\text{KBr} \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{CuBr}_2 \rightarrow \text{CuOHBr} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$

1.6. Тестовые задания

1. Амфотерными свойствами обладают оба оксида:

- а) CO_2, ZnO
- б) $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$
- в) $\text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$
- г) $\text{Rb}_2\text{O}, \text{ZnO}$

2. Кислотными свойствами обладают оба оксида:

- а) SO_2, PbO

- б) $\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$
- в) $\text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$
- г) $\text{CO}_2, \text{Cl}_2\text{O}_5$

3. Кислой солью является вещество:

- а) $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$
- б) Na_2SO_4
- в) KNaSO_4
- г) $(\text{HgOH})_2\text{SO}_4$

4. Основанием является вещество:

- а) KNO_3
- б) KHCO_3
- в) MgOHCl
- г) KOH

5. В схеме превращений $\text{Fe} \xrightarrow{\text{A}} \text{FeCl}_2 \xrightarrow{\text{B}} \text{Fe}(\text{OH})_2$, реагенты А и В соответственно – это:

- а) $\text{KCl}, \text{Cu}(\text{OH})_2$
- б) HCl, KOH
- в) $\text{Cl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{ONCl}_2$
- г) HCl, O_2

6. Для формул реагентов А и В в схеме превращений $\text{HCl} \xrightarrow{\text{A}} \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{B}} \text{KClO}$ правильная последовательность – это:

- а) $\text{Cl}_2, \text{MnO}_2$
- б) $\text{MnO}_2, \text{HClO}$
- в) MnO_2, KOH
- г) Cl_2, KOH

7. В цепочке превращений $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{CO}_2(\text{недостаток})} \text{A} \xrightarrow{\text{CO}_2(\text{избыток})} \text{B}$ продукты А и В соответственно – это:

- а) $\text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$
- б) $\text{HCOONa}, \text{NaOH}$
- в) $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$
- г) $\text{Na}_2\text{C}, \text{H}_2\text{CO}_3$

8. Краткое ионное уравнение $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ отвечает взаимодействию реагентов:

- а) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$
- б) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
- в) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- г) $\text{KHCO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$

9. В реакции, выраженной кратким ионным уравнением $\text{SO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, ион среды (гидроксид OH^-) может отвечать реагенту:

- а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- б) H_2O
- в) NaOH
- г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

10. Установите соответствие между названием оксида и группой, к которой он принадлежит.

Название	Группа
А) оксид хлора (I)	1) несолеобразующие
Б) оксид хрома (III)	2) амфотерные
В) оксид иода (V)	3) двойные
Г) оксид азота (II)	4) кислотные
	5) основные

11. Установите соответствие между формулой вещества и классом (или группой), к которому(ой) оно принадлежит.

Формула	Класс (группа)
А) $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$	1) кислотный оксид
Б) Cl_2O_7	2) средняя соль
В) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	3) основной оксид
Г) CrO	4) амфотерный оксид
	5) кислая соль
	6) двойная соль

12. Установите соответствие между исходными веществами и продуктами реакций.

Исходные вещества	Продукты реакций
А) $\text{CaO} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$	1) $\text{CaCO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Б) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HBr} \rightarrow$	2) $\text{FeBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$
В) $\text{AgNO}_3 + \text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow$	3) $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{KNO}_3$
Г) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$	4) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
	5) $\text{FeBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

2.1. Теоретические сведения

• Атомно-молекулярное учение о строении вещества

Атомно-молекулярное учение о строении вещества М.В. Ломоносова является одной из основ научной химии. Всеобщее признание атомно-молекулярная теория получила в начале XIX в. После утверждения в химии атомистики Дальтона. С тех пор главным объектом исследования химии стали молекулы. Основные положения этого учения были изложены в 1741 г. в работе «Элементы математической химии»:

– большинство веществ состоят из молекул; молекулы различных веществ отличаются между собой химическим составом, размерами, физическими и химическими свойствами;

– молекулы находятся в непрерывном движении; между ними существует взаимное притяжение и отталкивание. Скорость и характер движения молекул зависит от агрегатного состояния веществ. Тепловое состояние тел есть результат движения их частиц;

– при физических явлениях состав молекул остается неизменным, при химических – они претерпевают качественные и количественные изменения и из одних молекул образуются другие;

– молекулы состоят из атомов, при химических реакциях атомы в отличие от молекул не претерпевают качественных изменений.

• Химический элемент. Атомная и молекулярная масса. Моль

Атом – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Элемент – это вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Молекула – нейтральная наименьшая совокупность атомов, обладающая определенным составом и структурой, и, как следствие, определенными физическими и химическими свойствами. Это наименьшая частица вещества.

Важной характеристикой атома является его атомная масса, абсолютная величина очень мала, поэтому для практических целей пользуются относительной атомной массой.

Относительная атомная масса A_r – это масса атома, выраженная в атомных единицах массы, она показывает, во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее 1/12 атома углерода ^{12}C .

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m_{^{12}\text{C}} = 1/12 \cdot 1,9927 \cdot 10^{-23} = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса M_r вещества – масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.

В химии с единицами массы и объема применяется единица количества вещества – моль.

Моль – это количество вещества, содержащее столько формульных единиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . При использовании термина «моль» следует указывать частицы (моль молекул, атомов и т. д.).

□ Количество частиц в 1 моле любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число называется *числом Авогадро* и обозначается N_A .

□ *Количество молей вещества* n_x – это физическая величина, пропорциональная числу структурных единиц этого вещества.

$$n_x = \frac{N_x}{N_A} \text{ [моль]}, \quad (1)$$

где, N_x – число частиц вещества; N_A – число Авогадро.

Молярная масса M_x – масса одного моля вещества, численно она равна отношению массы вещества к количеству.

$$M_x = \frac{m_x}{n_x} \text{ [г / моль]}, \quad (2)$$

где m_x – масса вещества, г; n_x – количество вещества, моль.

Необходимо различать молярную массу M_x и молекулярную массу M_r , выраженную в а.е.м. Если молярная масса M_x выражена г/моль, то численные значения их равны, если молярная масса в кг/моль, то значение в 1000 раз меньше.

Пример: молекулярная масса соляной кислоты (HCl) составляет 36,5 а.е.м., а ее молярная масса M_{HCl} – 36,5 г/моль или $36,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

● Основные стехиометрические законы

Закон сохранения массы (М.В. Ломоносов, 1748 г., А.Л. Лавуазье 1780) служит основой при расчете материального баланса химических процессов: *масса веществ, вступивших в химическое взаимодействие всегда равна массе образовавшихся веществ.*

Закон является материальной основой для составления химических уравнений, подбора стехиометрических коэффициентов и расчетов по ним.

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803)

Если два элемента образуют друг с другом несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа.

Открытие закона кратных отношений явилось одним из наиболее убедительных свидетельств правильности атомно-молекулярной теории строения вещества. Закон кратных отношений – один из законов стехиометрии, строго выполняется для стабильных газообразных соединений. Для многих кристаллических соединений наблюдаются отклонения от кратных отношений закона.

Закон постоянства состава (Ж.Л. Пруст, 1808).

Всякое чистое вещество независимо от способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Атомно-молекулярное учение позволяет объяснить закон постоянства состава. Поскольку атомы имеют постоянную массу, то и массовый состав вещества в целом постоянен. Закон является материальной основой для определения признаков индивидуальных веществ и дает возможность использовать формулы для описания состава соединений.

Развитие химии показало, что наряду с соединениями постоянного состава существуют соединения переменного состава. По предложению советского физика-химика Н.С. Курнакова первые названы *дальтонидами* (в память английского химика и физика Д. Дальтона), вторые – *бертоллидами* (в память французского химика К.Л. Бертолле, предвидевшего такие соединения). Состав дальтонида выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например H_2O , HCl , CO_2 . Состав бертоллидов изменяется и не отвечает стехиометрическим отношениям.

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

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

Закон Авогадро. *В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура и давление) содержится одинаковое число молекул.* Впоследствии это число было названо *числом (константой) Авогадро*, $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Следствия из закона Авогадро:

1 моль любого вещества содержит $6,0221 \cdot 10^{23}$ число молекул.

1 моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и постоянный объем. Это объем при нормальных условиях (н. у), т. е. $T = 273 \text{ К}$ и $p = 101,3 \text{ кПа}$ равен $22,4 \text{ л/моль}$ ($\text{дм}^3/\text{моль}$). Данный объем называется молярным.

Молярный объем V_m – это отношение объема вещества к количеству моль этого вещества.

$$V_m = \frac{V}{n_{(x)}} = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}, \quad (3)$$

где V – объем вещества, дм^3 ; n – количество вещества, моль.

• Эквивалент. Закон эквивалентов

Эквивалент (Э) – это реальная ли условная частица вещества, которая может присоединять, замещать, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

При определении эквивалента вещества необходимо исходить из конкретной реакции.

Например: Из уравнения реакции $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Следует, что одному иону водорода соответствует одна молекула NaOH и одна H_2O , $\frac{1}{2}$ молекулы H_2SO_4 и $\frac{1}{2}$ молекулы Na_2SO_4 , поэтому $\text{Э}(\text{NaOH}) = \text{NaOH}$, $\text{Э}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$ (это реальные частицы); $\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Э}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ (это условные частицы).

Моль эквивалентов – количество вещества, содержащего $6,022 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Масса одного моля эквивалентов вещества (элемента) называют **молярной массой эквивалентов вещества** $M_э$, г/моль.

Например:

$$M_э(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль};$$

$$M_э(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_э(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{142}{2} = 71 \text{ г/моль}.$$

Число, обозначающее какая доля от реальной частицы эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях, называют **фактором эквивалентности** $f_э$.

Например: В рассмотренных примерах: $f_3(\text{NaOH}) = 1$; $f_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$;
 $f_3(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$.

Закон эквивалентов (И.В. Рихтер, 1809)

Химические элементы или вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

$$\frac{m_a}{m_b} = \frac{M_{\text{Э}(a)}}{M_{\text{Э}(b)}} = \frac{\text{Э}_a}{\text{Э}_b}, \quad (4)$$

где m_a и m_b – массы веществ, г; $M_{\text{Э}(a)}$ и $M_{\text{Э}(b)}$ – молярные массы эквивалентов веществ, г/моль; Э_a и Э_b – эквиваленты веществ, моль.

Если одно из веществ или оба вещества, вступивших или получившихся в результате реакции, находится в газообразном состоянии, закон эквивалентов принимает вид:

$$\frac{m_a}{V_b} = \frac{M_{\text{Э}(a)}}{V_{\text{Э}(b)}} \quad \text{или} \quad \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_{\text{Э}(a)}}{V_{\text{Э}(b)}}, \quad (5)$$

где m_a – масса твердого или жидкого вещества, г; $M_{\text{Э}(a)}$ – молярная масса эквивалента твердого (жидкого) вещества, г/моль; V_a , V_b – объем газообразного вещества (н.у.), л; $V_{\text{Э}(a)}$, $V_{\text{Э}(b)}$ – молярный объем эквивалента газообразного вещества (н.у.), л/моль (дм³/моль).

Молярный объем эквивалента вещества $V_{\text{Э}}$ – это объем, занимаемый одним эквивалентом газообразного вещества при нормальных условиях.

Поскольку 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л, то молярный объем эквивалента газообразного водорода будет равняться 11,2 л/моль, а кислорода – 5,6 л/моль.

Молярная масса эквивалентов элемента в соединении не является величиной постоянной. Она зависит от валентности элемента в данном соединении и выражается, г/моль, уравнением:

$$M_{\text{Э} \text{ элемента}} = \frac{M}{z} = f_3 M, \quad (6)$$

где M – молярная масса элемента, г/моль; z – валентность элемента в данном соединении; f_3 – фактор эквивалентности.

Молярные массы эквивалентов сложных веществ рассчитываются, $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$, по следующим формулам:

$$M_{\text{Э(кислоты)}} = \frac{M_{\text{(кислоты)}}}{n}, \quad (7)$$

$M_{\text{(кислоты)}}$ – молярная масса кислоты, $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$; n – число атомов водорода вступивших в реакцию.

$$M_{\text{Э(основания)}} = \frac{M_{\text{(основания)}}}{n}, \quad (8)$$

$M_{\text{(основания)}}$ – молярная масса основания, $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$; n – число гидроксильных групп в основании, вступивших в реакцию.

$$M_{\text{Э(соли)}} = \frac{M_{\text{(соли)}}}{n \cdot Z}, \quad (9)$$

$M_{\text{(соли)}}$ – молярная масса соли, $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$; n – число атомов металла образующего соль; Z – валентность металла.

$$M_{\text{Э(оксида)}} = \frac{M_{\text{(оксида)}}}{n \cdot Z}, \quad (10)$$

$M_{\text{(оксида)}}$ – молярная масса оксида; n – число атомов элемента образующего оксид; Z – валентность этого элемента.

2.2. Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте молярную массу эквивалентов серы в соединениях SO_2 , H_2SO_4 , H_2S .

Решение. Расчет ведем по формуле (6):

а) SO_2 – оксид серы, валентность серы в данном соединении равна 4

$$M_{\text{Э(S)}} = 32 / 4 = 8 \text{ г/моль};$$

б) H_2SO_4 – серная кислота, валентность серы в данном соединении равна 6

$$M_{\text{Э(S)}} = 32 / 6 = 5,33 \text{ г/моль};$$

в) H_2S – сероводород, валентность серы в данном соединении равна 2

$$M_{\text{Э(S)}} = 32 / 2 = 16 \text{ г/моль}.$$

Пример 2. Рассчитайте молярные массы эквивалентов ($M_{\text{э}}$) следующих веществ: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Al_2O_3 .

Решение. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гидроксид кальция, основание. Расчет ведем по формуле (8)

$$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 40 + 2 \cdot (16 + 2) = 76 \text{ г/моль.}$$

Так как в молекуле $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеются две гидроксидные группы (ОН), то в случае замещения в реакции одной из них $n = 1$, $M_{\text{э}(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 76/1 = 76 \text{ г/моль}$, а двух $n = 2$, $M_{\text{э}(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 76/2 = 38 \text{ г/моль}$.

H_2SO_4 – серная кислота. Расчет ведем по формуле (7)

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98 \text{ г/моль,}$$

Так как в кислоте два атома водорода, то в случае замещения одного $n = 1$, $M_{\text{э}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 98/1 = 98 \text{ г/моль}$, а двух $n = 2$, $M_{\text{э}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$.

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат магния, соль. Расчет ведем по формуле (9)

$M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 24 + 2 \cdot (14 + 16 \cdot 3) = 148 \text{ г/моль}$; $n = 1$ (количество атомов металла), $Z = 2$ (валентность металла)

$$M_{\text{э}(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)} = 148/2 = 74 \text{ г/моль.}$$

Al_2O_3 – оксид алюминия. Расчет ведем по формуле (10):

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 27 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 102 \text{ г/моль}$; $n = 2$ (количество металла), $Z = 3$ (валентность металла)

$$M_{\text{э}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 102/6 = 17 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. При сгорании металла образуется 9,43 г его оксида. Молярная масса эквивалента оксида металла равна 17 г/моль. Какая масса металла вступала в реакцию?

Решение. Учитывая, что $M_{\text{э}(\text{оксида})} = M_{\text{э}(\text{кислорода})} + M_{\text{э}(\text{металла})}$, можно найти молярную массу эквивалентов металла: $M_{\text{э}(\text{металла})} = 17 - 8 = 9 \text{ г/моль}$, по закону эквивалентов формула (4) найдем количество металла, вступившего в реакцию: $m_{(\text{металла})} = 9,43 \cdot 9/17 = 4,99 \text{ г}$.

Пример 4. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалентов оксида и молярную массу эквивалентов металла.

Решение. Молярная масса водорода равная 2 г/моль при н.у., занимает объем 22,4 л, то объем молярной массы эквивалентов водорода (1 г/моль) будет равен $22,4 : 2 = 11,2 \text{ л}$.

По закону эквивалентов формула (5): $\frac{7,09}{2,24} = \frac{M_{\text{э}(\text{MeO})}}{11,2}$

$$M_{\text{э}(\text{MeO})} = 7,09 \cdot 11,2/2,24 = 35,45 \text{ г/моль.}$$

Согласно закону эквивалентов $M_{\text{э}}(\text{Me}) = M_{\text{э}}(\text{MeO}) - M_{\text{э}}(\text{O}) = 35,45 - 8 = 27,45$ г/моль.

Пример 5. Сколько металла, эквивалентная масса которого 12,16 г/моль, взаимодействует с 310 мл кислорода (н.у.)?

Решение. Молярная масса кислорода, равная 32 г/моль при н.у., занимает объем 22,4 дм³, то объем молярной массы эквивалентов кислорода (8 г/моль) будет равен $22,4 : 4 = 5,6$ л = 5600 мл.

По закону эквивалентов формула (5): $\frac{m_{\text{Me}}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me})}{V_{\text{э}}(\text{O}_2)}$; $\frac{m_{\text{Me}}}{310} = \frac{12,16}{5600}$.

Отсюда $m_{\text{Me}} = 310 \cdot 12,16 : 5600 = 0,673$ г.

Пример 6. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,6 г его гидроксида. Вычислите молярную массу эквивалентов металла.

Решение. Молярная масса эквивалента химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

$$\frac{m_{\text{MeNO}_3}}{m_{\text{MeOH}}} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me}) + M_{\text{э}}(\text{NO}_3^-)}{M_{\text{э}}(\text{Me}) + M_{\text{э}}(\text{OH}^-)}$$

Молярная масса эквивалентов иона (катиона, аниона) равна отношению молярной массы иона к величине заряда иона.

$$\frac{3,85}{1,6} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 62}{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 17}$$

$M_{\text{э}}(\text{Me}) = 15$ г/моль.

2.3. Индивидуальные задания

Задание 1. Рассчитайте молярную массу эквивалентов элемента $M_{\text{э}}$ в соединениях (табл. 17).

Таблица 17

Исходные данные

Вариант	Элемент	Соединения	Вариант	Элемент	Соединения
1	S	H ₂ S, H ₂ SO ₄ , SO ₂	16	S	Na ₂ SO ₃ , SO, H ₂ SO ₄
2	Mn	MnO ₂ , H ₂ MnO ₄ , MnO	17	Mn	Mn(OH) ₂ , KMnO ₄ , Mn ₂ O ₃
3	P	Na ₃ PO ₄ , P ₂ O ₃ , HPO ₃	18	P	H ₃ PO ₄ , P ₂ O ₃ , H ₃ PO ₂
4	Fe	Fe(OH) ₃ , FeO, KFeO ₂	19	Fe	Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₂ , FeS
5	N	HNO ₂ , N ₂ O ₅ , NO	20	N	N ₂ O, AgNO ₃ , NO ₂
6	Cl	NaCl, KClO ₄ , Cl ₂ O ₅	21	Cl	Cl ₂ O, HClO ₂ , KClO ₃

Окончание табл. 17

Вариант	Элемент	Соединения	Вариант	Элемент	Соединения
7	Cr	CrO ₃ , Cr(OH) ₃ , Na ₂ CrO ₄	22	Cr	HCrO ₂ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , Cr ₂ O ₃
8	Br	KBr, Br ₂ O ₃ , HBrO ₄	23	Br	HOBr, HBrO ₄ , Mg(BrO ₃) ₂
9	I	AgI, HIO ₄ , I ₂ O ₅	24	I	NaIO ₂ , I ₂ O ₇ , KIO
10	Se	SeO ₃ , Se(OH) ₂ , H ₂ SeO ₄	25	Se	H ₂ SeO ₃ , SeO ₂ , CaSeO ₄
11	As	As ₂ S ₃ , NaAsO ₃ , As ₂ O ₅	26	As	H ₃ AsO ₄ , KAsO ₂ , H ₃ AsO ₃
12	B	B ₂ O ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ , HBF ₄	27	B	AlBO ₃ , B ₂ O ₃ , HBO ₂
13	C	CO, NaCN, H ₂ CO ₃	28	C	CO ₂ , FeC, CuCO ₃
14	Cr	CrO ₃ , H ₂ Cr ₂ O ₇ , Cr(OH) ₃	29	W	WO ₃ , Na ₂ WO ₃ , WO ₂
15	Mo	MoO, MoO ₂ , H ₂ MoO ₄	30	Cu	Cu(OH) ₂ , Cu ₂ O, CuSO ₄

Задание 2. Рассчитайте молярные массы эквивалентов ($M_{э}$) следующих веществ, при условии, что в кислоте замещаются все атомы водорода, а у основания замещаются все группы (OH^-) (табл. 18).

Таблица 18

Исходные данные

Вариант	Соединения	Вариант	Соединения
1	Al ₂ O ₃ , HNO ₃ , Cu(OH) ₂	16	Na ₂ SO ₄ , P ₂ O ₅ , Fe(OH) ₃
2	Bi(OH) ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , As ₂ O ₅	17	H ₂ C ₂ O ₄ , Ag ₂ O, Na ₂ HPO ₄
3	CO ₂ , Ti(OH) ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃	18	Sb ₂ O ₃ , H ₂ B ₄ O ₇ , KMnO ₄
4	NH ₄ OH, Cl ₂ O ₅ , Zn ₃ (AsO ₃) ₂	19	HNO ₂ , CaCrO ₄ , Cu ₂ O
5	H ₂ S ₂ O ₃ , Ca(OH) ₂ , SO ₂	20	HClO ₄ , Na ₂ O, NH ₄ OH
6	Al(OH) ₃ , KN ₃ , As ₂ O ₃	21	Fe(SCN) ₃ , KClO ₃ , Cr(OH) ₃
7	AlBO ₃ , H ₂ MoO ₄ , N ₂ O ₅	22	Be(OH) ₂ , MnO, K ₂ MnO ₄
8	Cd(OH) ₂ , KCN, H ₃ AsO ₄	23	WO ₃ , H ₂ SeO ₄ , CaCO ₃
9	Cu(OH) ₂ , HOCl, B ₂ O ₃	24	Fr ₂ O, Mg(HP O ₄) ₂ , NaHCO ₃
10	NaOH, H ₂ SiO ₄ , MgO	25	CdWO ₃ , ZnSO ₄ , Cl ₂ O ₃
11	AgCl, K ₂ O, H ₂ SO ₃	26	Ba ₃ (AsO ₄) ₂ , ZnB ₄ O ₇ , P ₂ O ₃
12	H ₂ SeO ₃ , CuO, Fe ₂ (SO ₄) ₃	27	Bi(NO ₃) ₃ , J ₂ O ₅ , Ba(OH) ₂
13	HIO ₂ , CO, Na ₂ S	28	Pb(OH) ₂ , SnO ₂ , H ₂ SiO ₃
14	P ₂ O ₅ , MgMoO ₄ , Zn(OH) ₂	29	HMnO ₄ , SO ₃ , Sn ₃ (PO ₄) ₂
15	I ₂ O ₇ , Ag ₃ PO ₄ , H ₂ CO ₃	30	Pb(OH) ₂ , BaO, Ti(NO ₃) ₂

Задание 3. Решите задачу своего варианта (табл. 19).

Таблица 19

Исходные данные

Ва-риант	Условия
1	Определите молярную массу эквивалентов магния, если известно, что при сгорании 4,56 г его образуется 7,56 г оксида магния.
2	В хлориде меди (II) содержится 47,26 % меди. Зная, что молярная масса эквивалентов хлора равна 35,46 моль, определите молярную массу эквивалентов меди в этом соединении.
3	Определите молярную массу эквивалентов серной кислоты, если известно, что 98,08 г ее реагируют с 24,32 г магния, молярная масса эквивалентов которого – 12,16 моль.
4	При разложении нагреванием 0,2318 г оксида металла получено 0,2158 г металла. Определите молярную массу эквивалентов металла.
5	На нейтрализацию 0,5358 г кислоты потребовалось 0,5 г щелочи, молярная масса эквивалентов которой равна 56,11 моль. Какова молярная масса эквивалентов кислоты?
6	При сгорании 5 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определите молярную массу эквивалентов металла.
7	Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 3,17 г одного из галогенов. Определите молярную массу эквивалентов галогена.
8	Масса 1 л (дм ³) кислорода равна 1,4 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 21 г магния, молярная масса эквивалентов которого равен 12 г/моль.
9	Определите молярные массы эквивалентов металла и серы, если 3,24 г металла образует 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.
10	При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Найдите молярную массу эквивалентов железа и его эквивалент, если известно, что молярная масса эквивалентов серы равна 16 г/моль.
11	Вычислите атомную массу двухвалентного металла и определите, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,68 л кислорода (н.у.).
12	Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2 % (масс.) As, а другой – 75,7% (масс.) As. Определите молярные массы эквивалентов мышьяка в обоих случаях.
13	1 г некоторого металла соединяется с 8,89 г брома и с 1,78 г серы. Найдите эквивалентные массы брома и металла, зная, что молярная масса эквивалентов серы равна 16 г/моль.
14	Определите массу гидросульфата натрия, образующегося при нейтрализации серной кислотой раствора, содержащего 8 г гидроксида натрия.
15	Молярная масса эквивалентов хлора равна 35,5 г/моль, молярная масса атомов меди равна 63,5 г/моль. Молярная масса эквивалентов хлорида меди равна 99,5 г/моль. Какова формула хлорида меди?
16	Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определите молярную массу эквивалентов металла и объем выделившегося водорода (н.у.).
17	На восстановление 1,8 г оксида металла израсходовано 883 см ³ водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалентов оксида и металла.

Окончание табл. 19

Вариант	Условия
18	Некоторое количество металла, молярная масса эквивалентов которого равна 28 г/моль, вытесняет из кислоты 0,7 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить массу металла.
19	Некоторое количество металла, молярная масса эквивалентов которого равна 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты 700 см ³ водорода (н.у.). Определите массу металла.
20	0,376 г алюминия при взаимодействии с кислотой вытеснили 0,468 дм ³ водорода (н.у.). Определите молярный объем эквивалента водорода, зная, что молярная масса эквивалентов алюминия равна 8,99 г/моль.
21	При взаимодействии 5,95 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,4 г соль. Вычислите молярные массы эквивалентов вещества и образовавшейся соли.
22	1,6 г кальция и 2,61 г цинка вытесняют из кислоты одинаковые количества водорода. Вычислите молярную массу эквивалентов цинка, зная, что молярная масса эквивалентов кальция равна 20 г/моль.
23	В какой массе гидроксида натрия содержится то же количество эквивалентов, что и в 140 г гидроксида калия?
24	Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла.
25	Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла.
26	Вычислите молярную массу эквивалентов металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 дм ³ водорода (н.у.).
27	В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите молярную массу эквивалентов металла и его оксида.
28	Из 3,31 г нитрата металла получается 2,78 г его хлорида. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла.
29	При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите молярные массы эквивалентов металла и его оксида.
30	При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалентов металла.

2.4. Тестовые задания

1. Для расчета фактора эквивалентности вещества H_2CO_3 используют число:

- а) замещаемых ионов водорода
- б) отдаваемых электронов
- в) принимаемых электронов
- г) равное валентности углерода

2. При нормальных условиях масса водорода, занимающего объем 44,8 дм³ равна, г:

- а) 1
- б) 2

- в) 4
- г) 8

3. Количество молекул, содержащихся в 10 моль углекислого газа, составляет:

- а) $1,204 \cdot 10^{23}$
- б) $6,023 \cdot 10^{23}$
- в) $12,04 \cdot 10^{24}$
- г) $6,023 \cdot 10^{24}$

4. Молярная масса эквивалентов азотной кислоты равна величине (г/моль):

- а) 63
- б) 31,5
- в) 126
- г) 189

5. Молярная масса эквивалентов гидроксида кальция равна величине (г/моль):

- а) 74
- б) 37
- в) 111
- г) 18,5

6. Молярная масса эквивалентов карбоната кальция равна величине (г/моль):

- а) 50
- б) 100
- в) 25
- г) 200

7. Единица измерения молярной массы эквивалента:

- а) г/моль;
- б) моль/г;
- в) безмерная величина;
- г) г/дм³.

8. При расчете $M(1/z\text{Cu}(\text{OH})_2)$ величина z в реакции $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{CuOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ равна:

- а) 1
- б) 2
- в) 3
- г) 4

9. При расчете $M(1/z\text{H}_3\text{PO}_4)$ величина z в реакции $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ равна:

- а) 1
- б) 2
- в) 3
- г) 4

10. Название наименьшей частицы химического элемента, сохраняющей все его химические свойства:

- а) протон
- б) атом
- в) электрон
- г) ион

3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Теоретические сведения

Раздел химии, изучающий тепловой эффект реакции называется химической термодинамикой. В химических уравнениях, в которых указана теплота реакции и агрегатные состояния веществ, называются *термохимическими*.

Тепловой эффект – это количество теплоты Q , которое выделяется или поглощается при получении 1 моля сложного вещества из простых веществ.

Объектом изучения химической термодинамики является система.

Система – это изучаемое тело или группа тел, которые взаимодействуют между собой и мысленно или реально отделены от окружающей среды границами, проводящими или не проводящими тепло.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают открытые, закрытые и изолированные системы.

Открытые системы могут обмениваться с окружающей средой энергией и веществом. Например, водный раствор хлорида натрия, находящийся в открытом сосуде. При испарении воды из раствора и при теплообмене будут меняться масса системы и ее температура, а, следовательно, и энергия.

Закрытые системы не обмениваются с окружающей средой веществом. Например, раствор хлорида натрия в закрытом сосуде. Если раствор и окружающая среда имеют разную температуру, то будет происходить нагревание или охлаждение раствора, а, следовательно, будет меняться его энергия.

Изолированные системы не могут обмениваться со средой ни веществом, ни энергией. Изолированная система – это идеализация. В природе таких систем нет. Но, несмотря на невозможность практического воплощения, изолированные системы позволяют определять максимальные теоретические разности энергий между системой и ее окружением.

Состояние системы определяется совокупностью свойств и характеризуется *термодинамическими параметрами*: температурой T , давлением p , объемом V , плотностью ρ , количеством вещества n , совершаемой работой W , теплотой Q . Изменение хотя бы одного термодинамического параметра приводит к изменению состояния системы в целом. Если все параметры постоянны во времени и пространстве, то такое состояние системы называется *равновесным*.

В термодинамике свойства системы рассматриваются в ее равновесных состояниях: начальных и конечных, вне зависимости от пути перехода системы из одного состояния в другое. Переход системы из одного состояния в другое при $p, T = const$ называется *изобарно-изотермическим*, при $V, T = const$ – *изохорно-изотермическим*.

Важнейшими задачами химической термодинамики является выяснение возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса той или иной химической реакции при заданных условиях и в заданном направлении; установление значения термодинамических параметров, при которых достигается максимальный выход процесса; определение характеристик энергетического изменения, происходящего в системе. Находят это с помощью *термодинамических функций* (U, H, S, G).

Функция состояния U характеризует *внутреннюю энергию системы* – сумму потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения. Она зависит от состояния вещества – вида, массы, агрегатного состояния. Абсолютную величину внутренней энергии измерить невозможно, поэтому при изучении химических процессов судят об изменении внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (11)$$

При этом $\Delta U < 0$ внутренняя энергия системы убывает, при $\Delta U > 0$ – возрастает.

Все изменения внутренней энергии происходят за счет хаотического столкновения молекул (мерой передаваемой таким способом энергии является теплота) и перемещения масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил (мерой передаваемой таким способом энергии является работа). Таким образом передача внутренней

энергии может осуществляться частично в виде теплоты и частично в виде работы:

$$\Delta U = Q - W. \quad (12)$$

Приведенное уравнение представляет собой математическое выражение **I закона термодинамики**: *если к системе подвести тепло, то подведенное тепло тратится на увеличение внутренней энергии системы и на совершение ею работы.*

В изохорном процессе вся теплота, подведенная к системе, тратится на изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = Q_V. \quad (13)$$

В изобарном процессе единственным видом работы, совершаемой системой, является работа расширения:

$$W = p\Delta V, \quad (14)$$

где p – давление в системе; ΔV – изменение объема

Тогда математическое выражение I закона термодинамики принимает вид:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V. \quad (15)$$

Обозначив $U + pV = H$, где H – энтальпия (от греч. enthalpo нагреваю) – мера энергии, накапливаемой веществом при его образовании, получаем: $Q_p = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) = H_1 - H_2$, $Q_p = \Delta H$.

Функция состояния системы H – это общий запас энергии системы, т. е. это энергосодержание системы. Энтальпия системы больше внутренней энергии на величину работы. Абсолютное значение нельзя измерить, поэтому судят об энтальпии при переходе системы из одного состояния в другое.

Если реакция *эндотермическая* (протекает с поглощением тепла), то $\Delta H > 0$. Если реакция *экзотермическая* (протекает с выделением тепла), то $\Delta H < 0$.

Для сравнения тепловых эффектов различных процессов стандартизуют условия их протекания.

Стандартные условия – $T^0 = 298 \text{ K}$, $p^0 = 101,313 \text{ кПа}$, $n = 1$ моль чистого вещества. **Все стандартные термодинамические функции – это справочные величины**, которые зависят от природы вещества, агрегатного состояния вещества.

Стандартное изменение энтальпии (ΔH_{298}^0) относят к единице количества вещества, кДж/моль.

Из I закона термодинамики следуют количественные законы термохимии.

Закон Лавуазье-Лапласа (1780–1784) – для каждого химического соединения теплота разложения равна теплоте его образования, но имеет противоположный знак.

$$\Delta H_{\text{образования}}^0 = -\Delta H_{\text{разложения}}^0 \quad (16)$$

Закон Г.И. Гесса (1840) – тепловой эффект химической реакции зависит от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от характера и пути протекания реакции.

Данный закон – теоретическая основа термохимии. Из него вытекает ряд следствий:

- количество энергии, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моля сложного вещества из простых в стандартных условиях, называется *стандартной энтальпией образования* ($\Delta H_{\text{образов.}}^0$, кДж/моль);

- в термохимических расчетах теплота образования (энтальпия) простых веществ в стандартных условиях принимается равной нулю

$$\Delta H_{\text{(обр. пр. вещества)}}^0 = 0;$$

- количество энергии, которое выделяется или поглощается 1 молем органического вещества разлагающегося до углекислого газа и воды в стандартных условиях, называется *стандартной энтальпией сгорания* ($\Delta H_{\text{сгорания}}^0$, кДж/моль);

- энтальпия химической реакции равна разности между суммой энтальпии образования продуктов реакции и суммой энтальпии образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов энтальпий:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_{\text{прод.}} \Delta H_{298(\text{прод.})}^0 - \sum n_{\text{исходн.}} \Delta H_{298(\text{исходн.})}^0, \quad (17)$$

где ΔH_{298}^0 – энтальпия химической реакции в стандартных условиях; $\sum n_{\text{прод.}} \Delta H_{298(\text{прод.})}^0$ – сумма стандартных энтальпий образования продуктов реакции; $\sum n_{\text{исходн.}} \Delta H_{298(\text{исходн.})}^0$ – сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ; $n_{\text{прод.}}$, $n_{\text{исходн.}}$ – стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов реакции и исходных веществ.

Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты (энтальпии) различных реакций. Но знак и величина теплового эффекта не позволяет

судить о способности процессов к самопроизвольному протеканию и не содержит информации о направлении и полноте протекания процессов.

Самопроизвольные процессы (естественные или положительные) протекают в системе без вмешательства со стороны внешней среды и сопровождаются уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты и работы. Эндотермические самопроизвольные процессы не противоречат этому определению, так как они могут протекать в неизолированной системе и производить работу за счет теплоты окружающей среды.

Процессы, которые сами собой (без внешнего воздействия) совершаться не могут, называются **несамопроизвольными**, неестественными или отрицательными. Такие процессы осуществляются путем передачи системе энергии из внешней среды в форме теплоты или работы.

Согласно I закону термодинамики самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения запаса внутренней энергии или энтальпии системы.

Однако известны такие процессы, которые протекают самопроизвольно без изменения внутренней энергии системы. Движущей силой таких процессов является энтропия системы.

Энтропия (связанная энергия) S – это мера необратимости процесса, мера перехода энергии в такую форму, из которой она не может самостоятельно перейти в другую энергию. Энтропия характеризует беспорядок в системе, чем выше беспорядок, тем выше энтропия.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется **стандартной энтропией** S_{298}^0 [Дж/моль · К].

В изолированных системах самопроизвольно протекают процессы в направлении увеличения энтропии ($\Delta S_{298}^0 > 0$), что является II законом термодинамики.

Процессы, для которых энтропия уменьшается ($\Delta S_{298}^0 < 0$) неосуществимы в изолированных системах.

Энтропия простых веществ не равна нулю. В отличие от энтальпии можно измерить абсолютное значение энтропии. «При абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю» – этот постулат М. Планка (1911) называют **III законом термодинамики**.

Изменение энтропии химического процесса определяется балансовым уравнением:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum n_{\text{прод.}} S_{298(\text{прод.})}^0 - \sum n_{\text{исходн.}} S_{298(\text{исходн.})}^0 \quad (18)$$

Любая система характеризуется энтальпией (ΔH) и энтропией (ΔS). Их соотношение определяет направление протекания реакции.

Таким образом, при самопроизвольном движении системы к устойчивому состоянию проявляются две тенденции: уменьшение энтальпии $\Delta H_{298}^0 < 0$ и возрастание энтропии $\Delta S_{298}^0 > 0$. Суммарный эффект двух тенденций при постоянных температуре и давлении отражает **энергия Гиббса** ΔG , которая рассчитывается по уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (19)$$

называемому уравнением Гиббса.

Функция состояния ΔG характеризует общую движущую силу процесса, максимально возможную полезную работу («свободная энергия»), совершаемую системой ΔH ; $T\Delta S$ – часть энергии, которая не может быть превращена в полезную работу («связанная энергия»).

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то изменение энергии Гиббса называется изменением *стандартной энергии Гиббса* химической реакции ΔG_{298}^0 [кДж/моль].

Химические реакции протекают в открытом сосуде с изменением объема, поэтому возможность (самопроизвольность) и направление процесса характеризует функция ΔG , определяемая по балансовому уравнению при стандартных условиях:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum n_{\text{прод.}} \Delta G_{298(\text{прод.})}^0 - \sum n_{\text{исходн.}} \Delta G_{298(\text{исходн.})}^0. \quad (20)$$

Самопроизвольному протеканию процесса отвечает уменьшение энергии Гиббса, $\Delta G < 0$. Чем больше уменьшается ΔG , тем более необратимо протекает процесс в сторону образования продуктов реакции.

Увеличение изобарного потенциала $\Delta G > 0$ является признаком неосуществимости процесса в данных условиях.

Значение $\Delta G = 0$ характеризует состояние равновесия, т. е. состояние, в котором система не производит полезной работы.

Анализ величин ΔH и ΔS в уравнении Гиббса показал, что возможность *обратимого* протекания процесса обусловлена одинаковыми знаками ΔH и ΔS . При определенной температуре величины ΔH и $T\Delta S$ становятся равными. Поэтому из уравнения Гиббса можно определить «равновесную» температуру или температуру начала процесса T_p при $\Delta G = 0$;

$$T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (21)$$

Таким образом, самопроизвольно протекают реакции, в которых изменение свободной энергии отрицательно. Реакции, в которых $\Delta G > 0$, протекают лишь при условии, что над системой будет совершена работа внешними силами или системе будет передана энергия извне.

3.2. Примеры решения задач

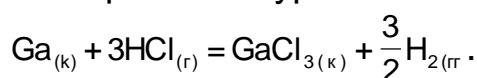
Задание: Дайте термодинамическую характеристику процесса по приведенному плану.

1. Запишите стехиометрическое уравнение.
2. Выпишите термодинамические функции участвующих веществ.
3. Рассчитайте изменение стандартной энтальпии химической реакции и постройте энтальпийную диаграмму.
4. Определите, является реакция экзо- или эндотермической; увеличивается или уменьшается температура в системе в результате протекания данной реакции.
5. Рассчитайте изменение стандартной энтропии реакции, объясните изменение энтропии в ходе реакции.
6. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса по балансовому уравнению и уравнению Гиббса. Дайте анализ полученным данным.
7. Сопоставьте знаки величин $\Delta H_{x,p}$ и $\Delta S_{x,p}$. Сделайте вывод об обратимости реакции.
8. Для обратимой реакции рассчитайте равновесную температуру согласно уравнению Гиббса, принимая, что предельно допустимой температурой является 3000 К. Сделайте вывод: T_p – реализуема или не реализуема.
9. Рассчитайте величину $\Delta G_{x,p}$ при нескольких значениях температур (500, 1000 и 1500 К) для необратимых реакций и при $T < T_p$, $T > T_p$ – для обратимых реакций. Постройте графическую зависимость $\Delta G_{x,p} = f(T)$.
10. Сделайте вывод о самопроизвольности протекания химической реакции. Определите условия, при которых реакция возможна.



Решение

1. Записываем стехиометрическое уравнение:



2. Выписываем стандартные термодинамические функции образования компонентов реакции (табл. 20) (термодинамические параметры веществ представлены в прил. 2).

Таблица 20

Стандартные термодинамические функции

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)
Ga _(к)	0	0	41,1
HCl _(г)	-91,8	-94,79	186,8
GaCl _{3(к)}	-524,7	-492,8	133,4
H _{2(г)}	0	0	130,52

Данные термодинамические функции относятся к 1 молю вещества и при расчетах должны быть умножены на стехиометрические коэффициенты.

3. Изменение энтальпии химической реакции рассчитываем по формуле (17)

$$\begin{aligned} \Delta H_{х.р} &= \frac{3}{2} \Delta H^{\circ}_{298}(\text{H}_{2(г)}) + \Delta H^{\circ}_{298}(\text{GaCl}_{3(т)}) - \Delta H^{\circ}_{298}(\text{Ga}_{(т)}) - 3 \Delta H^{\circ}_{298}(\text{HCl}_{(г)}) = \\ &= 0 - 524,7 - 0 - 3(-91,8) = -524,7 + 275,4 = \mathbf{-249,3 \text{ кДж/моль}}. \end{aligned}$$

Для построения энтальпийной диаграммы, определяем сумму энтальпий образования исходных веществ и продуктов реакции отдельно:

$$\sum \Delta H_{\text{обр. исх. в-в}} = -275,4 \text{ кДж}; \quad \sum \Delta H_{\text{обр. прод. р-ии}} = -524,7 \text{ кДж} \text{ (рис. 3).}$$

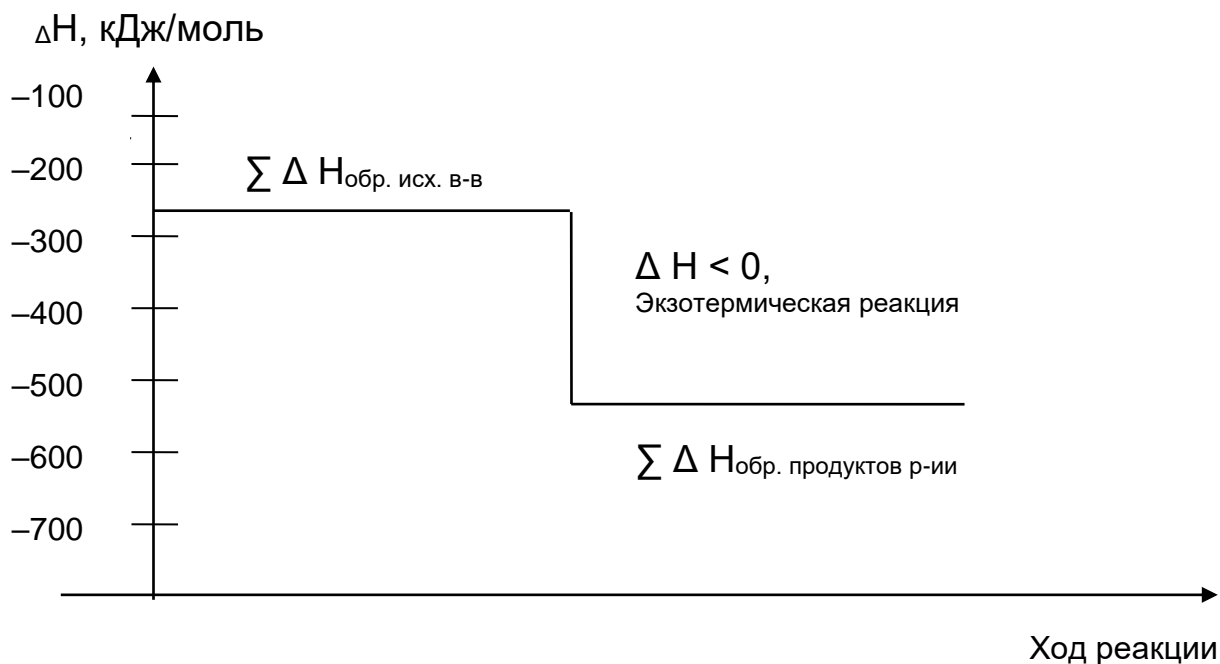


Рис. 3. Энтальпийная диаграмма

4. В ходе реакции энергия выделяется, $\Delta H < 0$, реакция экзотермическая. Выделение тепла вызывает повышение температуры.

5. Изменение стандартной энтропии химической реакции рассчитываем по формуле (18):

$$\begin{aligned}\Delta S_{x.p} &= \frac{3}{2} S^{\circ}_{298}(\text{H}_{2(g)}) + S^{\circ}_{298}(\text{GaCl}_{3(l)}) - S^{\circ}_{298}(\text{Ga}_{(l)}) - 3S^{\circ}_{298}(\text{HCl}_{(g)}) = \\ &= \frac{3}{2} 130,52 + 133,4 - 41,1 - 3 \cdot 186,8 = 195,78 + 133,4 - 560,4 - 41,1 = \\ &= 329,18 - 601,5 = \mathbf{-272,32 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}}.\end{aligned}$$

Уменьшение энтропии в ходе реакции свидетельствует об упорядочении системы – уменьшении числа газообразных молекул и об обратимости данного процесса.

6. Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции рассчитываем по формуле (21):

$$\begin{aligned}\Delta G_{x.p} &= \frac{3}{2} \Delta G^{\circ}_{298}(\text{H}_{2(g)}) + \Delta G^{\circ}_{298}(\text{GaCl}_{3(l)}) - \Delta G^{\circ}_{298}(\text{Ga}_{(l)}) - 3\Delta G^{\circ}_{298}(\text{HCl}_{(g)}) = \\ &= 0 - 492,8 - 0 - 3(-94,79) = -492,8 + 284,37 = \mathbf{-208,43 \text{ кДж/моль}}.\end{aligned}$$

По уравнению Гиббса (20):

$$\Delta G = -249,3 - 298 \cdot (-272,32 \cdot 10^{-3}) = -249,3 + 81,15 = \mathbf{-168,15 \text{ кДж/моль}}.$$

Отрицательный знак изобарного потенциала ($\Delta G < 0$) свидетельствует о возможности протекания реакции в стандартных условиях. Разница в величинах ΔG , рассчитанных двумя путями находится в пределах допустимого (15 %).

7. Поскольку $\Delta S < 0$ и $\Delta H < 0$, т. е. имеют одинаковые знаки, то реакция обратима.

8. Для данной реакции рассчитаем температуру равновесия T_p по формуле (21) и сравним со значением T_p на графике:

$$T_p = \frac{249,3}{272,32 \cdot 10^{-3}} = 915,47 \text{ К}.$$

9. Получим зависимость $\Delta G = f(T)$, рассчитав величину ΔG при $T = 500, 1000, 1500 \text{ К}$.

$$\Delta G_{500} = -249,3 - 500 \cdot (-272,32 \cdot 10^{-3}) = -249,3 + 136,16 = -113,14 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{1000} = -249,3 - 1000 \cdot (-272,32 \cdot 10^{-3}) = -249,3 + 272,32 = 23,02 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{1500} = -249,3 - 1500 \cdot (-272,32 \cdot 10^{-3}) = -249,3 + 408,48 = 159,18 \text{ кДж/моль}.$$

Построим по полученным данным зависимость $\Delta G = f(T)$, (рис. 4).

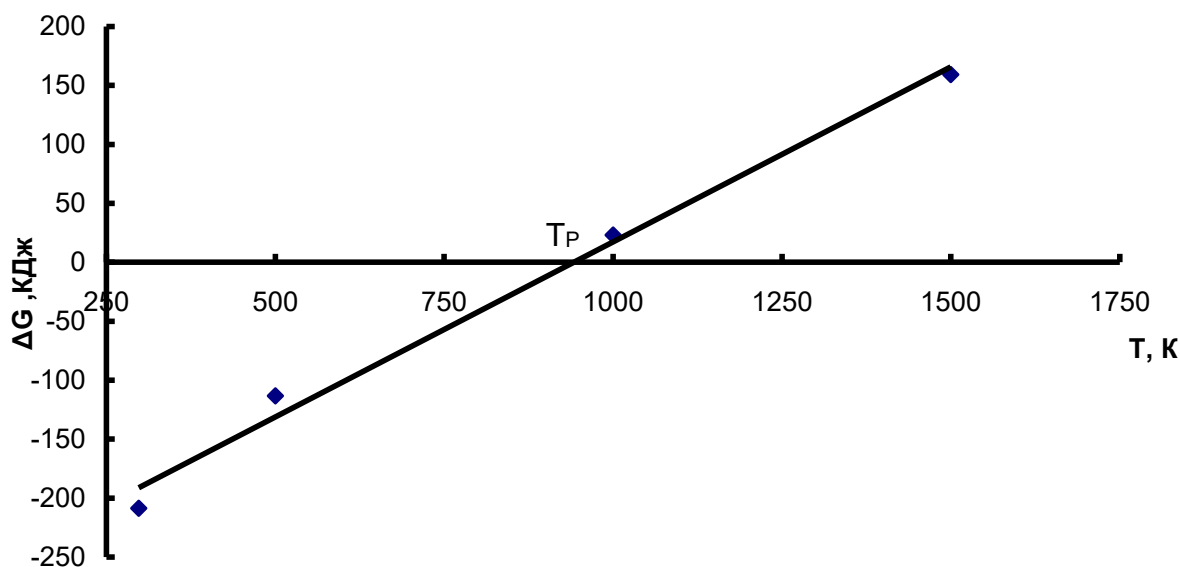


Рис. 4. График зависимости $\Delta G_{x.p.} = f(T)$

10. Вывод: реакция обратимая, экзотермическая, протекает при стандартных условиях и возможна в температурном интервале при значениях $\Delta G < 0$, т. е. при температуре ниже 915,47 К.

3.3. Индивидуальные задания

Задание. Дайте термодинамическую характеристику процесса (табл. 21).

Таблица 21

Исходные данные

Вариант	Уравнение реакции
1	$\text{Fe}_2\text{O}_{4(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
2	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
3	$\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
4	$\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$
5	$\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
6	$\text{TiO}_{2(\text{к})} + \text{C}_{(\text{графит})} \rightarrow \text{Ti}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$
7	$\text{PCl}_{5(\text{г})} \rightarrow \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$
8	$\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
9	$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{г})}$

Вариант	Уравнение реакции
10	$\text{FeO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(к)}$
11	$\text{CaO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(к)}$
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
13	$\text{Ca}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(к)} + \text{H}_{2(г)}$
14	$\text{Al}_{(к)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} \rightarrow \text{Fe}_{(к)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(к)}$
15	$\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
16	$\text{CaO}_{(к)} + \text{P}_2\text{O}_{5(к)} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(к)}$
17	$\text{TiO}_{2(к)} + \text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{Ti}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
18	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
19	$\text{C}_2\text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{6(ж)}$
20	$\text{Hg(CNO)}_{2(к)} \rightarrow \text{Hg}_{(ж)} + \text{CO}_{(г)} + \text{N}_{2(г)}$
21	$\text{Fe}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(к)}$
22	$\text{CaC}_{2(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(к)} + \text{C}_2\text{H}_{2(г)}$
23	$\text{N}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_{2(к)}$
24	$\text{Ca(OH)}_{2(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
25	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(к)}$
26	$\text{Ca(OH)}_{2(к)} + \text{MgSO}_{4(к)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(к)} + \text{Mg(OH)}_{2(к)}$
27	$\text{Ca(OH)}_{2(к)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(ж)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
28	$\text{Ca(OH)}_{2(к)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2(ж)$
29	$\text{CaO}_{(к)} + \text{SiO}_{2(к)} \rightarrow \text{CaSiO}_{3(к)}$
30	$\text{Fe}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{FeO}_{(к)}$
31	$\text{CaO}_{(к)} + \text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Ca}_{(к)}$
32	$\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(к)}$

3.4. Тестовые задания

1. Формулировкой I закона термодинамики является:

а) в реакциях, протекающих при постоянном давлении, изменение энтальпии равно изобарному тепловому эффекту реакции, взятому с противоположным знаком;

б) тепловой эффект реакции зависит от химической природы и агрегатного состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути ее протекания;

в) в изолированной системе самопроизвольно протекают процессы в направлении большего беспорядка или наиболее вероятного существования системы;

г) энергия не может ни появляться, ни исчезать, она может только переходить из одного состояния в другое.

2. Реакция невозможна при любых температурах в случае:

- а) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
- б) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
- в) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
- г) $\Delta H < 0, \Delta S = 0$

3. Указать знак ΔG процесса таяния льда при 273 К:

- а) $\Delta G > 0$
- б) $\Delta G = 0$
- в) $\Delta G < 0$
- г) $\Delta G = \infty$

4. Реакция возможна при любых температурах в случае:

- а) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
- б) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$
- в) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
- г) $\Delta H = 0, \Delta S < 0$

5. Укажите, для какого процесса энтропия увеличивается:

- а) $C_{(\text{ГРАФИТ})} + CO_{2Г} = 2CO_{(Г)}$
- б) $MgO_{К} + H_{2Г} = Mg_{К} + H_{2O}_{(Ж)}$
- в) $2PH_{3Г} + 4O_{2Г} = P_2O_{5Г} + 3H_2O_{Ж}$
- г) $CaO_{К} + CO_{2Г} = CaCO_{3К}$

6. Укажите термохимическое уравнение реакции, выражающее эндотермический процесс:

- а) $2H_{2Г} + O_{2Г} = 2H_2O_{Ж}, \Delta H_{Х.Р.} = -571,68 \text{ кДж}$
- б) $Zn + 2HCl_{П} = ZnCl_2 + H_2, \Delta H_{Х.Р.} = -82,1 \text{ кДж}$
- в) $H_{2Г} + J_{2Г} = 2HJ - 53,2 \text{ кДж}$
- г) $NH_4NO_{3К} = N_2O_{Г} + 2H_2O_{Г} + 41 \text{ кДж}$

7. С увеличением энтропии протекают процессы:

- а) нагревание
- б) испарение
- в) кристаллизация

- г) плавление
- д) конденсация

8. В результате реакции, термохимическое уравнение которой $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO} + 1271 \text{ кДж}$, выделилось 1906,5 кДж, масса кальция, вступившего в реакцию, составила _____ г.

- а) 40
- б) 80
- в) 120
- г) 135

9. Максимальное значение энтропии имеет:

- а) С_(алмаз)
- б) С_(графит)
- в) СО_{2(г)}
- г) СО_(г)

10. Тепловой эффект реакции зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от ее промежуточных состояний, закон _____.

4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Теоретические сведения

Раздел химии, изучающий механизм и скорости химических реакций, называется **химической кинетикой**.

С исследованиями кинетики химических реакций связаны важнейшие направления современной химии и химической промышленности: разработка рациональных принципов управления химическими процессами; стимулирование полезных и торможение и подавление нежелательных химических реакций; создание новых и усовершенствование существующих процессов и аппаратов в химической технологии; изучение поведения химических продуктов, материалов и изделий из них в различных условиях применения и эксплуатации.

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

Различают гомогенные и гетерогенные реакции. Если вещества находятся в одной фазе, то такая реакция – *гомогенная*, если в разных фазах – *гетерогенная*.

Для гомогенных реакций скорость V – это изменение концентраций реагентов или продуктов в единицу времени:

$$V = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \quad (22)$$

где $\Delta c = c_2 - c_1$ – изменение концентрации вещества, знак (+), если скорость определяется по изменению концентрации продуктов реакции, знак (–), если скорость оценивается по убыли концентрации одного из исходных веществ.

Скорость реакции в СИ имеет единицу измерения [моль/м³·с], однако также используются и другие единицы измерения [моль/л·с], [моль/см³·с], [моль/см³·мин].

Основными параметрами, которые приходится учитывать при изучении кинетики процессов, являются природа реагирующих веществ, концентрации (давления) реагентов, температура и действие катализатора.

Природа реагирующих веществ определяется типом химических связей и строением молекул. Реакция протекает в направлении разрушения менее прочных связей и образования вещества с более прочными связями.

Влияние концентрации на скорость реакций. Чтобы осуществлялось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики, открытый в 1864–1867 гг. К. Гульдбергом и П. Вааге (Норвегия), – закон действующих масс, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Закон действующих масс (ЗДМ): при постоянной температуре скорость элементарной реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции: $aA + bB = cC + dD$ этот закон выразится кинетическим уравнением

$$V = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (23)$$

где c_A и c_B – концентрации жидких или газообразных веществ А и В, моль/дм³; k – константа скорости реакции.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентраций и численно равна скорости реакции при условии $C_A = C_B = 1$ моль/дм³.

Сумма показателей степеней в кинетических уравнениях называется общим (суммарным) **порядком реакции n** . Порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации реагентов.

В химической кинетике реакции классифицируют по молекулярности. Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, называется **молекулярностью (M) реакции**. По этому параметру различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и т. д. Вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала, поэтому тримолекулярные реакции редки, а четырехмолекулярные вообще неизвестны. Для элементарных реакций молекулярность и порядок реакции совпадают.

Если процесс многостадийен, запись уравнения реакции лишь фиксирует исходное и конечное состояние системы, не раскрывая механизма процесса, порядки реакции по реагентам, как правило, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов, то в этом случае для расчета скорости используют основное кинетическое уравнение:

$$V = k \cdot c_A^{n_a} \cdot c_B^{n_b}, \quad (24)$$

где n_a и n_b – коэффициенты, называемые порядками реакции по веществам А и В.

В случае гетерогенной реакции реакционным пространством можно считать поверхность раздела фаз, и скорость реакции первого порядка описывается уравнением

$$V = k \cdot c \cdot S, \quad (25)$$

где c – концентрация реагента (газообразного или жидкого); S – площадь поверхности, м².

Так же для гетерогенных реакций скорость зависит от скорости подвода реагента и от скорости удаления продуктов реакции из реакционного пространства.

Влияние температуры на скорость реакции (правило Вант-Гоффа): при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза, и, наоборот, при понижении температуры – понижается соответственно во столько же раз.

Математическая зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается уравнением **Вант-Гоффа**:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (26)$$

где V_{T_1} и V_{T_2} – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно; γ – температурный коэффициент скорости реакции для многих реакций γ лежит в пределах 2–4.

Шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментальных данных показал, что число активных частиц, а, следовательно, скорость и константа скорости возрастает с температурой по экспоненциальному закону. Выведенная им зависимость константы скорости k от температуры T называется *уравнением Аррениуса*:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (27)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль К)); T – абсолютная температура; E_a – энергия активации, кДж/моль.

Энергия активации – минимальная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояние системы. Она зависит от природы реагирующих веществ, температуры, ее значения включают в специальные справочники и используют в химической технологии для расчета скоростей реакций в различных условиях.

Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать:

– константы скорости реакций для различных температур

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (28)$$

– энергию активации

$$E_a = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (29)$$

– предэкспоненциальный множитель

$$\ln k_0 = \ln k + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (30)$$

Предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц.

Влияние катализатора на скорость реакции. Одним из способов увеличения скорости реакции является снижение энергетического барьера, т. е. уменьшение E_a . Это достигается введением катализаторов.

Катализ – изменение скорости химической реакции веществами (катализаторами), которые участвуют в промежуточных стадиях реакции, но не входят в состав конечных продуктов.

Катализатор – вещество, влияющее на скорость реакции, но к концу реакции остающиеся химически неизменными. На применении катализаторов основано получение большинства продуктов химического производства. Каталитическое действие является основой жизнедеятельности и в природе. Все химические превращения в организмах инициируются особыми катализаторами – ферментами.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или образует самостоятельную фазу, говорят о *гомогенном* или *гетерогенном* катализе. Механизм каталитического действия для них не одинаков, однако и в том и в другом случае происходит ускорение реакции за счет снижения E_a .

4.2. Химическое равновесие

Различают необратимые и обратимые реакции. **Необратимыми реакциями** называются такие, после протекания которых, систему и внешнюю среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние. Они идут в одном направлении до полного расходования одного из реагирующих веществ.

Многие химические реакции являются **обратимыми**, т. е. одновременно протекают в двух противоположных направлениях и не доходят до конца. Особенность обратимых реакций состоит в том, что по мере накопления продуктов реакции возрастает скорость обратной реакции. Если они сравниваются, то наступает равновесное состояние.

Химическое равновесие характеризуется *константой химического равновесия* K_p .

Для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, из ЗДМ (23) следует:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (31)$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакции, $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ соответственно.

Константа химического равновесия определяется отношением произведений равновесных концентраций продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов. *В выражение константы равновесия входят только концентрации газообразных и растворенных веществ.*

K_p для данной реакции при данной температуре – величина постоянная, зависит от температуры, природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации и присутствия катализатора.

В условиях равновесия концентрации всех реагентов связаны друг с другом, и изменение одной из них вызовет изменение других, только соотношение равновесных концентраций останется постоянным при данной температуре.

Константа химического равновесия может быть рассчитана из изотермы Вант-Гоффа при $\Delta G = 0$, являющейся термодинамическим условием химического равновесия: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p$, следовательно $K_p = \exp(-\Delta G / RT)$.

Константа равновесия имеет большое теоретическое и практическое значение. По ее величине можно судить о полноте протекания реакции. Если $K_p > 1$, то равновесие смещается в сторону прямой реакции, если $K_p < 1$ – в сторону обратной. При $K_p = 1$ реакция находится в химическом равновесии. Тем не менее, состояние равновесия процесс динамический, поэтому значения константы равновесия позволяют судить о его сдвиге в ту или иную сторону.

4.3. Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье)

Равновесие можно сместить внешним воздействием, руководствуясь **принципом Ле Шателье**: *если на систему находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет это воздействие.*

Влияние температуры. Для реакций, идущих с уменьшением энтальпии (экзотермических), повышение температуры будет препятствовать протеканию прямого процесса, т. е. смещать реакцию в сторону исходных веществ. Эндотермические реакции при этом будут смещаться в сторону продуктов реакции.

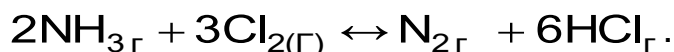
Например: $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ $\Delta H < 0$, повышением температуры будет смещать химическое равновесие в сторону исходных веществ.

Влияние давления. Если реагируют газообразные вещества, то при неизменном числе молей начальных и конечных реагентов повышение общего давления не приведет к смещению равновесия. Если число мо-

лей при реакции меняется, то изменение общего давления приведет к смещению равновесия.

Например: реакция $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$, протекающая с уменьшением количества газообразного вещества, при повышении общего давления сместится в сторону уменьшения давления, т. е. в сторону меньшего объема газообразных веществ (в сторону образования CO_2).

Влияние концентраций. В тех реакциях, в которых лучше оперировать концентрациями (реакции в растворах), увеличение концентраций исходных веществ приводит к смещению равновесия в сторону продуктов и наоборот.



Так, в реакции увеличение концентрации аммиака или хлора увеличивает выход азота и соляной кислоты, а добавление в систему азота приводит к образованию исходных веществ.

4.4. Примеры решения задач

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$ при увеличении давления в системе в 2 раза? Температура системы поддерживается постоянной.

Решение. Предположим, что рассматриваемая реакция является элементарной, т. е. для нее справедлив закон действующих масс см. (23)

$$V = k \cdot c_{\text{CO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}.$$

Принимая, что концентрация и парциальное давление связаны прямо пропорциональной зависимостью: $p_i = c_i \cdot R \cdot T$, получаем, что $V = k p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}$.

После увеличения давления в системе в 2 раза парциальное давление каждого из реагентов возрастает тоже в 2 раза, т. е. $V' = k \cdot (2p_{\text{CO}})^2 \cdot 2p_{\text{O}_2} = 8k p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}$. Отсюда $\frac{V'}{V} = 8$, следовательно, скорость реакции увеличится в 8 раз.

Пример 2. Вычислите, во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры на 40°C , если температурный коэффициент реакции равен 3?

Решение. Согласно математическому выражению правила Вант-Гоффа (28) в нашем примере $T_2 - T_1 = 40^\circ\text{C}$, подставив данные задачи в уравнение, получим $V_{T_2}/V_{T_1} = 3^{40/10} = 3^4 = 81$, т. е. скорость реакции возрастет в 81 раз.

Пример 3. При 353 К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени длится реакция при 293 К, если температурный коэффициент реакции равен 2,5?

Решение. Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость $V_{T2}/V_{T1} = \tau_1/\tau_2$, где τ_1 и τ_2 – время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 , таким образом, в данном случае правило Вант-Гоффа можно записать следующим выражением:

$$\tau_1/\tau_2 = \gamma^{T2-T1/10}; \tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{T2-T1/10} = 20 \cdot 2,5^{353-293/10} = 20 \cdot 2,5^6 = 4879 \text{ с} = 1 \text{ час } 21 \text{ мин } 19 \text{ с.}$$

Пример 4. При синтезе аммиака равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[N_2] = 2,5$ моль/л; $[H_2] = 1,8$ моль/л; $[NH_3] = 3,6$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Исходя из уравнения реакции получения аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, определяем константу равновесия этой реакции:

$$K_P = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{3,6^2}{2,5 \cdot 1,8^3} = 0,89.$$

Исходные концентрации азота и водорода находим на основе уравнения реакции. На образование 2 молей аммиака расходуется 1 моль азота, а на образование 3,6 молей потребовалось $3,6 / 2 = 1,8$ моля азота. Учитывая равновесную концентрацию азота, находим первоначальную концентрацию $c_{N_{2исх}} = 2,5 + 1,8 = 4,3$ моль/л. На образование 2 молей аммиака необходимо истратить 3 моля водорода, а для получения 3,6 моля аммиака требуется $3,6 \cdot 3 / 2 = 5,4$ моль/л; $c_{N_{2исх}} = 1,8 + 5,4 = 7,2$ моль/л. Таким образом, реакция начиналась при концентрациях азота и водорода соответственно 4,3 и 7,2 моль/л.

Пример 5. Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

Решение. Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса. Логарифм отношения констант скоростей реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно

равен: $\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{191 \cdot 10^3}{19,1} \left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right) \approx 5$, следовательно

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \approx 10^5.$$

4.5. Индивидуальные задания

Сделайте задания согласно своему варианту (табл. 22).

Таблица 22

Исходные данные

Вариант	Номера задач		Вариант	Номера задач	
	Задание 1	Задание 2		Задание 1	Задание 2
1	1, 27	1	16	16, 26	14
2	2, 28	2	17	17, 14	15
3	3, 29	3	18	18, 13	1
4	4, 30	4	19	19, 12	2
5	5, 15	5	20	20, 11	13
6	6, 16	6	21	21, 10	4
7	7, 17	7	22	22, 9	5
8	8, 18	8	23	23, 1	6
9	9, 19	9	24	24, 2	7
10	10, 20	10	25	25, 3	8
11	11, 21	11	26	26, 4	9
12	12, 22	12	27	27, 5	10
13	13, 23	3	28	28, 8	11
14	14, 24	14	29	29, 7	12
15	15, 25	13	30	30, 6	15

Задание 1. Решите задачи (табл. 23).

Таблица 23

Контрольные задачи

Номер задачи	Условия
1	<p>Две реакции при 283 К протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой и второй реакции равны соответственно 2,5 и 3,0. Как будут относиться скорости реакций, если первую из них провести при 350 К, а вторую при 330 К?</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: 2,65; 1,00.</i></p>
2	<p>В начальный момент протекания реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ концентрации были равны (моль/л): азота – 1,5; водорода – 2,5; аммиака – 0. Каковы концентрации азота и водорода при концентрации аммиака равной 0,5 моль/дм³?</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: 1,25 моль/м³; 1,75 моль/м³.</i></p>
3	<p>Начальные концентрации веществ в реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ были равны (моль/м³): оксида углерода (II) – 0,05; паров воды – 0,06; оксида углерода (IV) – 0,4; водорода – 0,2. Вычислите концентрации всех реагирующих веществ, после того как прореагировало 60 % H₂O.</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: 0,24 моль/м³; 0,14 моль/м³; 0,76 моль/м³; 0,56 моль/м³.</i></p>

Номер задачи	Условия
4	Реакция идет по уравнению $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. Как изменится скорость реакции, если увеличить давление в 2 раза? <i>Ответ: возрастет в 512 раз.</i>
5	Реакция протекает по уравнению $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}$. Как изменится скорость реакции после разбавления реагирующей смеси в 4 раза? <i>Ответ: уменьшится в 16 раз.</i>
6	Вычислите, при какой температуре реакция закончится за 45 минут, если при 293 К на это требуется 3 часа. Температурный коэффициент равен 3,2. <i>Ответ: 304,9 К.</i>
7	На сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 90 раз? Температурный коэффициент равен 2,7. <i>Ответ: 45,3 °С.</i>
8	Определите равновесную концентрацию водорода в реакции $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, если исходная концентрация HI составляет 0,55 моль/м ³ , а константа равновесия равна 0,12. <i>Ответ: 0,11 моль/м³.</i>
9	При синтезе фосгена имеет место равновесие реакции $\text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{COCl}_2$. Определите исходные концентрации хлора и оксида углерода, если равновесные концентрации в моль/м ³ равны: $[\text{Cl}_2] = 2,5$; $[\text{CO}] = 1,8$; $[\text{COCl}_2] = 3,2$. <i>Ответ: 5,0; 5,7 моль/м³.</i>
10	Реакция протекает по уравнению $2\text{A} = \text{B}$. Исходная концентрация вещества А равна 0,2 моль/м ³ . Константа равновесия реакции 0,5. Вычислите равновесные концентрации веществ. <i>Ответ: 0,015 и 0,17 моль/м³.</i>
11	В каком направлении сместится равновесие реакции $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, если концентрации всех реагирующих веществ уменьшить в 3 раза?
12	Равновесие в системе $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ при некоторой температуре установилось при концентрациях в моль/м ³ : $[\text{NO}_2] = 0,06$; $[\text{NO}] = 0,24$; $[\text{O}_2] = 0,12$. Определите константу равновесия и рассчитайте исходную концентрацию NO_2 . <i>Ответ: 1,92; 0,3 моль/м³.</i>
13	Определите равновесные количества веществ в реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$, если константа равновесия при некоторой температуре равна 1 и для реакции было взято 1 моль углекислого газа и 3 моль водорода. <i>Ответ: $[\text{H}_2] = 2,25$; $[\text{CO}_2] = 0,25$; $[\text{CO}] = 0,75$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,75$ моль/м³.</i>
14	При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ равна 1. Определите состав равновесной смеси, если для реакции были взяты 1 моль водорода и 2 моль брома. <i>Ответ: $c_{\text{H}_2} = 0,55$ моль. $c_{\text{Br}_2} = 1,55$ моль. $c_{\text{HBr}} = 0,90$ моль.</i>

Номер задачи	Условия
15	<p>Для практической остановки реакции применяют быстрое охлаждение реакционной смеси. Определите, во сколько раз изменится скорость реакции при охлаждении реакционной смеси с 40 °С до –10 °С, если температурный коэффициент реакции равен 2,7.</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: в 143,5 раза.</i></p>
16	<p>Как измениться скорость реакции $\text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{COCl}_2$, если увеличить объем газовой смеси в 3 раза и предположить, что реакция протекает в соответствии с законом действующих масс?</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: уменьшится в 9 раз.</i></p>
17	<p>Константа равновесия для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 850 °С равна 1. Исходные концентрации воды – 0,03 моль/л, угарного газа – 0,01 моль/л. Определите концентрации всех четырех веществ при равновесии.</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: $[\text{CO}] = 0,0025$ моль/л, $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,075$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,025$ моль/л.</i></p>
18	<p>Равновесие реакции, протекающей по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,004$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,025$ моль/л, $[\text{HI}] = 0,08$ моль/л. Определите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации йода и водорода.</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: $K_p = 64$, 0,044 моль/л, 0,065 моль/л.</i></p>
19	<p>Реакция протекает по уравнению: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Равновесие установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ: $[\text{NO}] = 0,02$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,06$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,3$ моль/л. Определите константу равновесия и исходную концентрацию кислорода.</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: $K_p = 30$, 0,33 моль/л.</i></p>
20	<p>Обратимая реакция протекает по уравнению: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Константа равновесия при определенной температуре равна 1. Определить концентрации всех реагирующих веществ при равновесии, зная, что исходные концентрации окиси углерода и водяного пара были 0,02 моль/л.</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: $[\text{CO}] = [\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2] = 0,01$ моль/л.</i></p>
21	<p>Скорость химической реакции при 20 °С равна 1 моль/(л·с). Вычислите скорость этой реакции при 60 °С, если температурный коэффициент равен 3.</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: 81 моль/(л·с).</i></p>
22	<p>Во сколько раз увеличиться скорость реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, если концентрацию водорода увеличить в 2 раза, а азота – в 4 раза?</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: в 32 раза.</i></p>
23	<p>При охлаждении реакционной смеси с 50 до 20 °С скорость химической реакции уменьшилась в 27 раз. Вычислите температурный коэффициент этой реакции.</p> <p style="text-align: right;"><i>Ответ: 3.</i></p>

Номер задачи	Условия
24	На сколько градусов надо повысить температуру газообразной реакционной смеси, чтобы скорость реакции увеличилась в 125 раз, если температурный коэффициент равен 5? <i>Ответ: на 30°</i>
25	Как измениться скорость химической реакции $\text{CaCO}_{3(\text{т})} = \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, если давление системы увеличить в 5 раз?
26	При наступлении равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ концентрации веществ имели следующие значения: азота 0,5 моль/л, водорода 1,5 моль/л, аммиака 1 моль/л. Рассчитайте исходные концентрации азота и водорода. <i>Ответ: 1 моль/л и 3 моль/л.</i>
27	Реакция при температуре 40 °С протекает за 180 с. Температурный коэффициент реакции равен 3. За сколько секунд завершиться эта реакция при 60 °С? <i>Ответ: за 20 с.</i>
28	Исходные концентрации азота и водорода в реакционной смеси для получения аммиака составили 4 и 10 моль/л соответственно. При наступлении равновесия прореагировало 50 % азота. Вычислите равновесные концентрации азота, водорода и аммиака. <i>Ответ: $[\text{N}_2] = 2$ моль/л, $[\text{NH}_3] = [\text{H}_2] = 4$ моль/л.</i>
29	Реакция при температуре 50 °С протекает за 200 с. Температурный коэффициент данной реакции равен 2. За сколько времени закончится эта реакция при 70 °С? <i>Ответ: за 50 с.</i>
30	Скорость химической реакции при 50 °С равна 5 моль/(л·с). Вычислите скорость этой реакции при 100 °С, если температурный коэффициент равен 2. <i>Ответ: 160 моль/(л·с).</i>

Задание 2.

- По значениям констант скоростей реакции k_1 и k_2 при двух температурах определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель.
- Рассчитайте константу скорости при температуре T_3 . Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость вашей реакции.
- Постройте график зависимости константы скорости от температуры в аналитической форме $\lg k = f(T)$ (табл. 24).

Контрольное задание [10]

Вариант	Реакция	T ₁ , К	k ₁	T ₂ , К	k ₂	T ₃ , К
1	$\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	303	$202 \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	308	$4,1 \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	328
2	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	823	$2,5 \cdot 10^5$ с ⁻¹	903	$141,5 \cdot 10^5$ с ⁻¹	883
3	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	298	$2,59 \cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹	323	$3,43 \cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹	358
4	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюк) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза)	333	$5,03 \cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹	353	$2,1 \cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹	343
5	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	666,8	0,256 см ³ /(моль·с)	698,6	1,242 см ³ /(моль·с)	553
6	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	666,8	15,59 см ³ /(моль·с)	698,6	67,0 см ³ /(моль·с)	763
7	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	497	$3,6 \cdot 10^{-4}$ дм ³ /(моль·мин)	547	$8,6 \cdot 10^{-2}$ дм ³ /(моль·мин)	483
8	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	525	$4,76 \cdot 10^4$ дм ³ /(моль·мин)	251	$1,07 \cdot 10^3$ дм ³ /(моль·мин)	1423
9	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$	986	$1,59 \cdot 10^{-2}$ дм ³ /(моль·мин)	1165	997 дм ³ /(моль·мин)	1053
10	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_{(\text{г})} + \frac{3}{2}\text{H}_2$	953	$3,05 \cdot 10^{-4}$ дм ³ /(моль·с)	918	$6,33 \cdot 10^{-5}$ дм ³ /(моль·с)	988
11	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	550	$1,59 \cdot 10^{-2}$ дм ³ /(моль·мин)	524	$2,6 \cdot 10^{-3}$ дм ³ /(моль·мин)	568
12	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	298	$0,203 \cdot 10^2$ дм ³ /(моль·мин)	288	$0,475 \cdot 10^{-3}$ дм ³ /(моль·мин)	303
13	$\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Br}$	700	5,1 см ³ /(моль·с)	762	46,2 см ³ /(моль·с)	800
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ $\text{NaI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	273	0,0336 дм ³ /(моль·мин)	303	2,125 дм ³ /(моль·мин)	288
15	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	457	$0,942 \cdot 10^{-6}$ дм ³ /(моль·мин)	700	$0,31 \cdot 10^{-2}$ дм ³ /(моль·мин)	923

4.6. Тестовые задания

1. Скорость химических процессов при введении в систему катализатора увеличивается за счет:

- а) увеличения кинетической энергии молекул
- б) возрастания числа столкновений
- в) уменьшения числа активных молекул
- г) уменьшения энергии активации

2. Равновесие гетерогенной системы $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(\text{графит})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(g)}$ смещается в сторону исходных веществ путем:

- а) увеличения объема
- б) повышения давления
- в) повышения концентрации углекислого газа
- г) понижения концентрации угарного газа

3. Закон «действующих масс» (Гульберг, Вааге) устанавливает зависимость скорости реакции от:

- а) температуры процесса
- б) химической природы реагирующих веществ
- в) концентрации реагирующих веществ
- г) катализатора

4. Кинетическим уравнением для гомогенного процесса $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$ является:

- а) $V = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$
- б) $K_p = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$
- в) $K_p = \exp(-\Delta G / RT)$
- г) $V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$

5. Укажите определение энергии активации химического процесса:

- а) общий запас внутренней энергии системы
- б) разница между потенциальной энергией молекул продуктов реакции и исходных веществ
- в) внутренняя энергия химической системы, способная совершать механическую работу.
- г) избыточная кинетическая энергия молекул, которая позволяет разрушить связи между атомами, что приводит к образованию новых химических связей.

6. Скорость реакции $C_{(T)} + O_2 \rightarrow CO_2$, при $V = const$ и увеличении количества реагентов в 4 раза возрастет в

- а) 4 раза
- б) 8 раз
- в) 16 раз
- г) 32 раза

7. При охлаждении равновесие реакции $H_2 + S \leftrightarrow H_2S + Q$

- а) сместится влево
- б) сместится вправо
- в) не сместится

8. Для смещения равновесия реакции $CO_{2r} + 2SO_{3r} \leftrightarrow CS_{2r} + 4O_{2r} - Q$ вправо необходимо:

- а) увеличить концентрацию O_2
- б) увеличить концентрацию CS_2
- в) повысить температуру
- г) повысить давление

9. Химическое равновесие смещается за счет:

- а) изменения температуры процесса
- б) введения катализатора
- в) увеличение концентрации реагирующих веществ
- г) изменения давления

10. Изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства, называется _____ .

5. СТРОЕНИЕ АТОМА

5.1. Теоретические сведения

Химические свойства любого элемента определяются строением его атома. С исторической точки зрения теория строения атома последовательно разрабатывалась: Э. Резерфордом, Н. Бором, Л. де Бройлем, Э. Шредингером и т. д.

Основные свойства и строение ядра (теория состава атомных ядер).

1. Ядра атомов всех элементов (за исключением водорода) состоят из протонов и нейтронов.

2. Число протонов в ядре определяет значение его положительного заряда (Z). Z – порядковый номер химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

3. Суммарное число протонов и нейтронов – значение его массы, так как масса атома в основном сосредоточена в ядре (99, 97% массы атома). Ядерные частицы – протоны и нейтроны – объединяются под общим названием *нуклоны* (от латинского слова nucleus, что означает ядро). Общее число нуклонов соответствует **массовому числу**, т. е. округленной до целого числа его атомной массе **A**.

$$A = N + Z.$$

Ядра с одинаковыми Z , но различными A называются *изотопами*. Ядра, которые при одинаковом A имеют различные Z , называются *изобарами*. Всего известно около 300 устойчивых изотопов химических элементов и более 2000 естественных и искусственно полученных радиоактивных изотопов.

4. Число нейтронов в ядре **N** может быть найдено по разности между массовым числом **A** и порядковым номером **Z**:

$$N = A - Z.$$

5. Размер ядра характеризуется *радиусом ядра*, имеющим условный смысл ввиду размытости границы ядра.

● **Квантовая механика. Корпускулярно-волновые свойства частиц**

Современная теория строения атома основывается на расчетах квантовой механики. *Квантовая механика* – физическая теория, которая в настоящее время наилучшим образом описывает электронно-ядерные системы, т. е. атомы, молекулы, атомно-молекулярные ионы, химические частицы. В ее основе лежит представление о двойственной природе микрообъектов, т. е. они одновременно обладают корпускулярными и волновыми свойствами.

В основу квантовой механики легли **положение М. Планка** о том, что энергия излучается определенными порциями – квантами:

$$E = h \cdot \nu,$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ В} \cdot \text{с}^2$), ν – частота.

А. Эйнштейном показано, что масса тела m связана с энергией уравнением

$$E = m \cdot c^2.$$

Из совместного решения уравнений:

$$\lambda = h / m \nu,$$

где λ – длина волны, c – скорость света.

Согласно **теории Л. де Бройля** (1924) корпускулярно-волновые свойства присущи всем микрочастицам, т. е. любой частице, имеющей массу m и движущееся со скоростью ν , соответствует волна длиной λ .

$$\lambda = h / m \nu \text{ (уравнение Л. де Бройля).}$$

Таким образом, электронам, как и фотонам, присуще корпускулярно-волновая двойственность. Масса электрона и его заряд характеризуют его корпускулярные свойства. Волновые свойства проявляются в особенностях движения электрона, в дифракции и интерференции.

Чем меньше масса частицы, тем больше длина волны. Для элементарных частиц **В. Гейзенберг** сформулировал принцип неопределенности, согласно которому *невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и ее импульс.*

Следовательно, нельзя рассчитать траекторию движения электрона в поле ядра, можно лишь оценить вероятность его нахождения в атоме с помощью волновой функции ψ , которая заменяет классическое понятие траектории. Волновая функция ψ характеризует амплитуду волны в зависимости от координат электрона, а ее квадрат ψ^2 определяет пространственное распределение электрона в атоме. В наиболее простом варианте волновая функция зависит от трех пространственных координат и дает возможность определить вероятность нахождения электрона в атомном пространстве или его орбиталь. Таким образом, *атомная орбиталь* (АО) – область атомного пространства, в которой вероятность нахождения электрона наибольшая.

Волновые функции получаются при решении основополагающего соотношения волновой механики – **уравнения Шредингера**

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi,$$

где h – постоянная Планка; ψ – переменная величина; U – потенциальная энергия частицы; E – полная энергия частицы; x, y, z – координаты. (Точное решение получается для атома водорода или водородоподобных ионов, для многоэлектронных систем используются различные приближения). Поверхность, ограничивающая 90–95 % вероятности нахождения электрона или электронной плотности, называют граничной. Атомная орбиталь и плотность электронного облака имеют одинаковую граничную поверхность (форму) и одинаковую пространственную ориентацию. Атомные орбитали электрона, их энергия и направление в пространстве зависят от четырех параметров – квантовых чисел: главного, орбитального, магнитного и спинового. Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое – вокруг собственной оси.

Главное квантовое число n – определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома, и какой энергетический уровень является внешним.

Главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Например, элемент стронций Sr расположен в пятом периоде, значит, в его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$).

Орбитальное квантовое число l – определяет форму электронного облака (рис. 5) и энергию электрона на подуровне. Принимает значения от 0 до $(n - 1)$. Кроме числовых значений l имеет буквенные обозначения. Электроны с одинаковым значением l образуют подуровень.

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3	4
Обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f	g

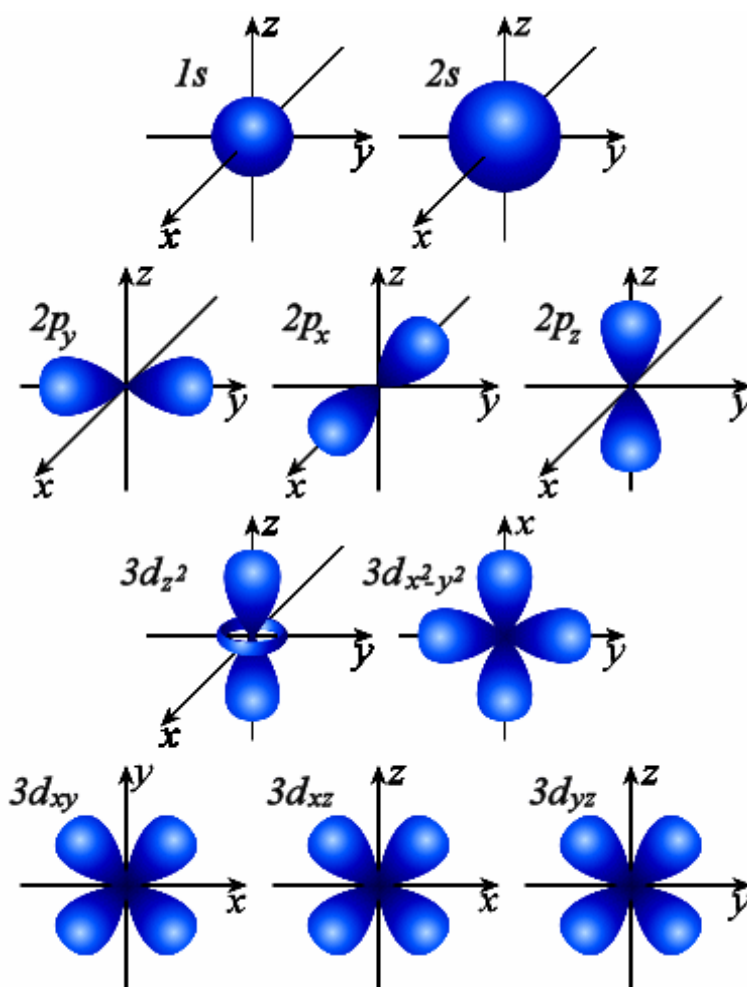


Рис. 5. Изображение форм и ориентаций s -, p -, d -орбиталей с помощью граничных поверхностей

Квантовое число m называют **магнитным**. Оно характеризует пространственное расположение атомной орбитали относительно внешней силы. Принимает целые значения от $-l$ до $+l$ через нуль, т. е. $(2l + 1)$ значений (табл. 25).

Число орбиталей на энергетических подуровнях

Орбитальное квантовое число	Магнитное квантовое число	Число орбиталей с данным значением l
l	m_l	$2l + 1$
0 (s)	0	1
1 (p)	-1, 0, +1	3
2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	5
3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Граничные поверхности s -, p -, d - орбиталей показаны на рис. 5.

Квантовые числа n , l и m не полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Экспериментально установлено, что электрон имеет еще одно свойство – *спин*. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси. **Спиновое квантовое число m_s** имеет только два значения $m_s = \pm 1/2$, представляющие собой две проекции углового момента электрона на выделенную ось. Электроны с разными m_s обозначаются стрелками, направленными вверх \uparrow и вниз \downarrow .

• Заполнение атомных орбиталей

Заселение электронами атомных орбиталей осуществляется согласно принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Гунда, а для многоэлектронных атомов – правилу Клечковского.

Принцип наименьшей энергии требует, чтобы электроны заселяли АО в порядке увеличения энергии электронов на этих орбиталях. Это отражает общее правило – максимуму устойчивости системы соответствует минимум ее энергии.

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел.

Это означает, что два любых электрона в атоме (или молекуле, или ионе) должны отличаться друг от друга значением хотя бы одного квантового числа, т. е. на одной орбитали может быть не более двух электронов с различными спинами (спаренных электронов). Каждый подуровень содержит $2l + 1$ орбитали, на которых размещаются не более $2(2l + 1)$ электронов. Отсюда следует, что емкость s -орбиталей – 2, p -орбиталей – 6, d -орбиталей – 10 и f -орбиталей – 14 электронов. Если число электронов при заданном l просуммировать от 0 до $n - 1$, то получим формулу Бора–Бьюри, определяющую общее число электронов на уровне с заданным n :

$$\text{данном } n: \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2.$$

Эта формула не учитывает межэлектронное взаимодействие и перестает выполняться при $n \geq 3$.

Орбитали с одинаковыми энергиями (вырожденные) заполняются в соответствии с **правилом Гунда**: *наименьшей энергией обладает электронная конфигурация с максимальным спином*.

Это означает, что если на p-орбитали три электрона, то они располагаются так: $\uparrow\downarrow\uparrow$, и суммарный спин $S = 3/2$, а не так: $\uparrow\uparrow\downarrow$, $S = 1/2$.

Правило Клечковского. В многоэлектронных атомах, как и в атоме водорода, состояние электрона определяется значениями тех же четырех квантовых чисел, однако в этом случае электрон находится не только в поле ядра, но и в поле других электронов. Поэтому энергия в многоэлектронных атомах определяется не только главным, но и орбитальным квантовым числом, а вернее их суммой: *энергия атомных орбиталей возрастает по мере увеличения суммы $(n + l)$; при одинаковой сумме сначала заполняется уровень с меньшим n и большим l* . Энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду:

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

Итак, четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, его спин, форму электронного облака и его ориентацию в пространстве. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

• Электронные формулы элементов

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется *электронной конфигурацией этого атома*.

Пример. Цезий (Cs) находится в 6-м периоде, его 55 электронов (порядковый номер 55) распределены по 6 энергетическим уровням и их подуровням, соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей, получим: ${}_{55}\text{Cs } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$.

В свою очередь электронная конфигурация лития – ${}_{3}\text{Li } 1s^2 2s^1$, углерода – ${}_{6}\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$, хлора – ${}_{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

5.2. Примеры решения задач

Пример 1. Последним электронную оболочку некоего элемента заселяет электрон с набором квантовых чисел: $n = 3$, $l = 2$, $m = -2$, $ms = +1/2$. Какой это элемент? Какова его полная электронная формула?

Решение. Данный электрон находится на 3-м уровне ($n = 3$), причем на d-подуровне ($l = 2$). На рис. 6 изображены все пять d-орбиталей и расположенные над ними значения магнитного квантового числа m от -2 до +2, нужная орбиталь ($m = -2$).

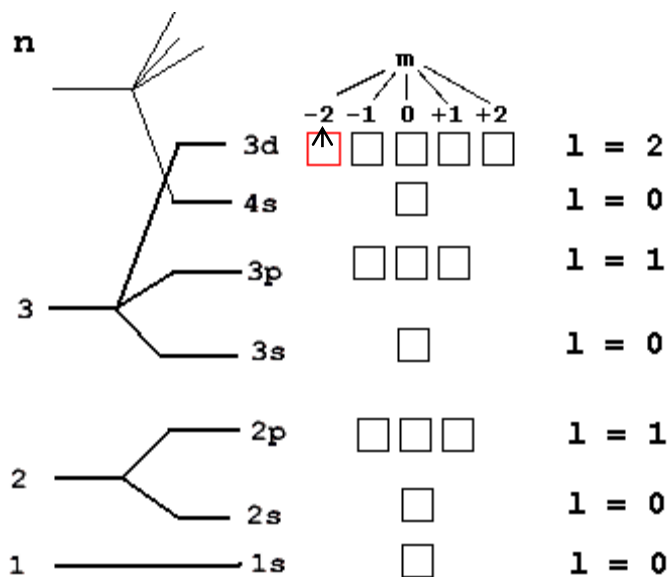


Рис. 6. Графическое изображение орбиталей

Расположив на ней единственный электрон (стрелка вверх, так как $s = +1/2$) и зная, что он последний, мы приходим к выводу, что остальные d-орбитали пусты. Теперь мы уже можем записать сокращенную электронную формулу элемента: $\dots 3d^1$. Этот элемент легко найти в периодической таблице – это скандий ${}_{21}\text{Sc}$. Всего на орбитальной диаграмме элемента поместится ровно 21 электрон, следовательно, в его ядре 21 протон и его порядковый номер в таблице Менделеева тоже 21 (Sc). Орбитальная диаграмма помогает записать и полную электронную формулу для скандия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$.

Пример 2. Элемент имеет порядковый номер 18. Напишите полную электронную формулу, указав, на каких энергетических уровнях и подуровнях находятся электроны в атомах этого элемента.

Решение. Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней происходит в порядке возрастания энергии

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

Порядковый номер 18, т. е. атом содержит 18 электронов и его электронная формула имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, это аргон.

Пример 3. Сокращенная электронная формула элемента изображена в виде: $\dots 3d^3 4s^2$. Какой это элемент? Напишите полную электронную.

Решение: Судя по строению электронной оболочки элемент, находится в 4-м периоде, валентные электроны ($3d^3 + 4s^2$), т. е. общее число 5, следовательно, в V группе, d-орбиталь не завершенная, это d-элемент V группы, побочной подгруппы.

Электронная формула этого элемента: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, это ${}_{23}V$ – ванадий.

5.3. Индивидуальные задания

Задание. Решите задачи своего варианта (табл. 26).

Таблица 26

Исходные данные

Вариант	Номера задач	Вариант	Номера задач
1	1 (а), 10(б)	16	14 (а), 22
2	2, 18 (б)	17	15 (а), 1 (в)
3	3, 27	18	16 (а), 12
4	4, 25 (а)	19	17, 25 (в)
5	5, 23	20	18 (а), 7
6	6, 25 (б)	21	19, 10 (в)
7	7, 18 (г)	22	20, 9 (в)
8	8(а), 19	23	21, 9(б)
9	9 (а), 20	24	22, 16(в)
10	10 (а), 24	25	8 (б), 18 (в)
11	11, 25	26	8 (в), 24.
12	12, 15 (б)	27	14 (б), 23
13	13, 16 (б)	28	14 (в), 6
14	8 (г), 21	29	26, 10 (б)
15	15 (в), 19	30	8 (д), 27

1. Сокращенная электронная формула элемента изображена в виде: а) $\dots 5p^3$; б) $\dots 4s^2 4p^2$; в) $\dots 3s^2 3p^1$. Какой это элемент? Напишите полную электронную формулу и набор квантовых чисел для *последнего* электрона на внешнем электронном уровне¹).

2. Сокращенная электронная формула элемента изображена в виде: $\dots 3d^8$. Какой это элемент? Напишите полную электронную формулу и набор квантовых чисел для 8-го электрона на d-подуровне¹).

3. Напишите полную электронную формулу элемента церия ${}_{58}Ce$.

4. Напишите полную электронную формулу и нарисуйте орбитальную диаграмму для элемента ${}_{19}K$. Запишите набор квантовых чисел для *последнего* (наиболее далекого от ядра) электрона этого элемента¹).

5¹). В каком элементе при его образовании из субатомных частиц *последним* свое место в электронной оболочке займет электрон с таким

набором квантовых чисел: $n = 3$, $l = 2$, $m = \pm 1$, $s = 1/2$? Напишите полную электронную формулу для этого элемента.

6¹). Для какого элемента *последним* в электронной оболочке будет электрон с таким набором квантовых чисел: $n = 4$, $l = 1$, $m = 1$, $s = 1/2$? Напишите полную электронную формулу для этого элемента. Сколько у него неспаренных электронов?

7¹). Для какого элемента *последним* в электронной оболочке будет электрон с таким набором квантовых чисел: $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$, $s = 1/2$? Напишите полную электронную формулу. Почему этот элемент не может быть благородным? Какой подуровень не заполнен по сравнению с ближайшим благородным элементом? Какой благородный элемент ближайший по электронному строению?

8. Назовите элементы и укажите число неспаренных электронов в атомах, имеющих следующие электронные конфигурации:

- а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$;
- б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$;
- в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$;
- г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
- д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

9. Объясните принципы и правила, определяющие последовательность заполнения атомных орбиталей электронами. Напишите электронную формулу элемента с порядковым номером а) 23; б) 40; в) 29.

10. Что характеризуют квантовые числа? Каково соотношение между ними? Комбинация, каких атомных орбиталей и в каком количестве возможна для главного квантового числа, равного а) 4; б) 3; в) 2?

11. Что понимают под возбужденным состоянием атома? Напишите электронные формулы атома фосфора, находящегося в нормальном и возбужденном состояниях. Представьте графические электронные формулы для этих двух состояний.

12. Как зависит энергия электрона от орбитального квантового числа в многоэлектронном атоме при постоянном значении главного квантового числа? Какой из подуровней 3d или 4s будет заполняться электронами раньше?

13. Определите последовательность заполнения электронных подуровней, если $l + n = 5$. Что понимают под атомной орбиталью?

14. Напишите электронные формулы атомов элементов с зарядом ядра а) 10, 15, 35; б) 6, 21, 36; в) 19, 22, 34. Какой смысл вкладывают в понятие s-, p-, d-электронных облаков. Как изобразить их графически?

15. Приведите графическую электронную формулу атома а) железа; б) кобальта; в) никеля. Как располагаются d-электроны в атоме железа? Объясните порядок заполнения d-орбиталей.

16. Какую информацию дает электронная формула элемента? Запишите электронную формулу и представьте графическую формулу ва-

лентных электронов элементов: а) хрома; б) молибдена; в) азота. Определите основные химические свойства этих элементов.

17. Какие элементы называются электронными аналогами? Перечислите электронные аналоги в шестой группе периодической системы элементов. Какой общей электронной формулой можно описать конфигурацию внешнего электронного слоя халькогенов?

18. Объясните, исходя из электронного строения атомов, каков физический смысл номера периода и номера группы. Напишите электронные формулы атомов следующих элементов: а) калия, б) ванадия, в) мышьяка, г) марганца. Какими химическими свойствами обладают данные атомы.

19. Что понимают под атомным радиусом? Как изменяются атомные радиусы элементов в периодах и группах?

20. Какое максимальное число электронов могут занимать s-, p-, d-, f-орбитали данного энергетического уровня? Почему?

21. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 4s или 3d? Почему?

22. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 5s или 4p? Почему?

23. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами: а) 9, 38; б) 42, 20; в) 6, 29. Указать валентные электроны.

24. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 14 и 40. Сколько свободных 3d-орбиталей у атомов последнего элемента?

25. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами а) 9 и 18; б) 16 и 26; в) 25 и 34. Покажите распределение элементов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

26¹⁾. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атомов некоторых элементов имеют следующие значения: $n = 4$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$. Напишите электронные формулы атомов этих элементов и определите, сколько свободных 3d-орбиталей содержит каждый из них.

27. В чем заключается принцип Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома p^7 - и d^{12} -электронов? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22 и укажите его валентные электроны.

1. *Примечание к задачам на квантовые числа.* В таких задачах существует определенная условность – мы полагаем, что самый первый электрон, начинающий заселять электронное облако в любом атоме, имеет спин $s = +1/2$. На самом деле для электронов со спином $+1/2$ и $-1/2$ это равновероятно. Так, при образовании атомов водорода в недрах звезд все они имеют электронную оболочку $1s^1$, но 50 % атомов водорода имеют электроны с $s = +1/2$, и 50 % – электроны с $s = -1/2$. Приведенные здесь задачи предлагается решить в рамках введенной нами условности.

5.4. Тестовые задания

1. Магнитное квантовое число характеризует:

- а) энергетическое состояние электрона в подуровне и форму электронного облака.
- б) удаленность электрона от ядра, номер энергетического уровня, энергию электрона на орбитали.
- в) ориентацию орбитали в пространстве.
- г) момент количества движения электрона вокруг собственной оси.

2. Из принципа Паули следует:

- а) распределение электронов по уровням обусловлено требованием минимума энергии;
- б) на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными спинами;
- в) на атомных орбиталях электроны стремятся расположиться так, чтобы их суммарный спин был максимальным;
- г) максимальное число электронов на подуровне строго лимитировано.

3. Последовательность заселения электронных оболочек выражается правилом:

- а) правилом Паули
- б) правилом Гунда
- в) правилом Клечковского
- г) принципом наименьшей энергии

4. В состав атомного ядра входят:

- а) протоны и электроны
- б) нейтроны и электроны
- в) протоны и нейтроны
- г) нейтроны и позитроны

5. Спиновое квантовое число характеризует:

- а) энергетическое состояние электрона в подуровне и форму электронного облака;
- б) удаленность электрона от ядра, номер энергетического уровня, энергию электрона на орбитали;
- в) ориентацию орбитали в пространстве;
- г) момент количества движения электрона вокруг собственной оси.

6. Из правила Гунда следует:

а) распределение электронов по уровням обусловлено требованием минимума энергии.

б) на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными спинами.

в) на атомных орбиталях электроны стремятся расположиться так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

г) максимальное число электронов на подуровне строго лимитировано.

7. Правильно составленная электронная формула хлора:

а) $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3p^5$

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

г) $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$

8. Название элемента с электронной формулой атома $[Ar]3d^3 4s^2$ – это

а) селен

б) алюминий

в) цинк

г) титан

9. Электронная формула валентных подуровней $3d^3 4s^2$ отвечает атому элемента

а) As

б) V

в) Br

г) Mn

10. Электронная формула аниона Э^{2-} $[Ne]3s^2 3p^6$ отвечает элементу

а) аргону

б) хлору

в) сере

г) фосфору

11. Укажите общее число электронов в частицах Be^{2+} , Cl^-

а) 12

б) 18

в) 20

г) 28

6. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

6.1. Теоретические сведения

Исследуя изменение химических свойств элементов в зависимости от величины их относительной атомной массы (атомного веса), Д.И. Менделеев в 1869 г. открыл **закон периодичности** этих свойств: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от атомных весов элементов». Поскольку химические свойства обусловлены строением электронных оболочек атома, **Периодическая система Д.И. Менделеева** – это естественная классификация элементов по электронным структурам их атомов (см. прил. 4).

Современная формулировка **периодического закона** гласит: «Свойства элементов и соединений находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер».

Это обстоятельство отражено в периодической системе в виде горизонтальных и вертикальных рядов – периодов и групп.

Период – горизонтальный ряд, имеющий одинаковое число электронных уровней, номер периода совпадает со значением главного квантового числа n внешнего уровня (слоя); таких периодов в периодической системе семь. Второй и последующие периоды начинаются щелочным элементом (ns^1) и заканчивается благородным газом (ns^2np^6).

По вертикали периодическая система подразделяется на восемь групп, которые делятся на **главные – А-подгруппы**, состоящие из s - и p -элементов, и **побочные – В-подгруппы**, содержащие d -элементы. Подгруппа III В, кроме d -элементов, содержит по 14 $4f$ - и $5f$ -элементов (семейства $4f$ -лантаноидов и $5f$ -актиноидов).

Главные подгруппы содержат на внешнем электронном слое одинаковое число электронов, которое равно номеру группы. В главных подгруппах валентные электроны (электроны, способные образовывать химические связи) расположены на s - и p -орбиталях внешнего энергетического уровня, в побочных – на s -орбиталях внешнего и d -орбиталях предвнешнего слоя. Для f -элементов валентными являются $(n-2)f$, $(n-1)d$ - и ns -электроны.

Сходство элементов внутри каждой группы – наиболее важная закономерность в периодической системе. Следует, кроме того, отметить такую закономерность, как **диагональное сходство** у пар элементов Li и Mg, Be и Al, B и Si и др. Эта закономерность обусловлена тенденцией

смены свойств по вертикали (в группах) и их изменением по горизонтали (в периодах).

Структура электронной оболочки атомов элемента изменяется периодически с ростом порядкового номера элемента, с одной стороны, и, с другой стороны, свойства определяются строением электронной оболочки и, следовательно, находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома.

• Периодичность атомных характеристик

Периодический характер изменения химических свойств атомов элементов зависит от **изменения радиуса атома и иона**.

За радиус свободного атома принимают положение главного максимума плотности внешних электронных оболочек. Это так называемый **орбитальный радиус**.

В периодах орбитальные атомные радиусы по мере увеличения заряда ядра Z в общем монотонно уменьшаются из-за роста степени взаимодействия внешних электронов с ядром. **В подгруппах** радиусы в основном увеличиваются из-за возрастания числа электронных оболочек.

У s - и p -элементов изменение радиусов, как в периодах, так и в подгруппах более выражены, чем у d - и f -элементов, так как d - и f -электроны внутренние. Уменьшение радиусов у d - и f -элементов в периодах называется **d - и f -сжатием**. Следствием f -сжатия является то, что атомные радиусы электронных аналогов d -элементов пятого и шестого периодов практически одинаковы.

Элементы	Zr – Hf	Nb – Ta
$r_{\text{атома}}$, нм	0,160 – 0,159	0,145 – 0,146

Эти элементы из-за близости их свойств называются элементами-близнецами.

Образование ионов приводит к изменению ионных радиусов по сравнению с атомными радиусами. При этом радиусы катионов всегда меньше, а радиусы анионов всегда больше соответствующих атомных радиусов.

Свойства атомов рассматриваются, как способность отдавать, или принимать электроны из-за стремления атомов приобрести устойчивую электронную конфигурацию, аналогичную инертным газам. **Металлические свойства** рассматриваются, как **способность атомов элементов отдавать электроны и проявлять восстановительные свойства, а**

неметаллические свойства – присоединять электроны и проявлять окислительные свойства.

Энергией ионизации I атома называется энергия, необходимая для перевода нейтрального атома в положительно заряженный ион. Ее величина зависит от величины заряда ядра, от радиуса атома и от взаимодействия между электронами. Энергия ионизации выражается в кДж·моль⁻¹ или эВ. Для химических исследований наибольшее значение имеет *потенциал ионизации* первого порядка – энергия, затрачиваемая на полное удаление слабо связанного электрона из атома в невозбужденном, состоянии.

$\overset{\ominus}{\text{O}} - e = \overset{\oplus}{\text{O}}, I_1$ – первый потенциал ионизации;

$\overset{\oplus}{\text{O}} - e = \overset{2\oplus}{\text{O}}, I_2$ – второй потенциал ионизации и т. д. $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots$

Энергия ионизации определяет характер и прочность химической связи, и *восстановительные* свойства элементов (табл. 27).

Таблица 27

Потенциалы (энергии) ионизации I_1 , эВ

Группы элементов							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 13,6							He 24,6
Li 5,4	Be 9,3	B 8,3	C 11,3	N 14,3	O 13,6	F 17,4	Ne 21,6
Na 5,1	Mg 7,6	Al 6,0	Si 8,1	P 10,5	S 10,4	Cl 13,0	Ar 15,8
K 4,3	Ca 6,1						

У элементов с полностью заполненными валентными оболочками (у благородных газов) I_1 максимален, при переходе к следующему периоду I_1 резко понижается – он минимален у щелочных металлов.

Энергия связи электрона с ядром пропорциональна Z и обратно пропорциональна среднему (орбитальному) радиусу оболочки.

В главных подгруппах потенциалы ионизации с ростом Z уменьшаются вследствие увеличения числа электронных подоболочек и экранирования заряда ядра электронами внутренних подоболочек.

В побочных подгруппах d -электроны экранируются не только электронами заполненных оболочек, но и внешними s -электронами. Поэтому потенциал ионизации d -элементов с ростом Z в подгруппе увеличивается, хотя и незначительно.

Чем меньше потенциал ионизации, тем легче атом отдает электрон. Поэтому восстановительная способность нейтральных ато-

мов с ростом Z в периоде уменьшается, в главных подгруппах растет, а в побочных – падает.

Другой важной в химии характеристикой атома является **энергия сродства к электрону E_{cp}** – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому: $\text{Э}^0 + e^- = \text{Э}^-$.

Чем больше электронное сродство, тем более сильным *окислителем* является данный элемент. Экспериментальное определение энергии сродства к электрону значительно сложнее, чем определение энергии ионизации. Величины E_{cp} , эВ, для некоторых атомов приведены в табл. 28.

Таблица 28

Значение энергии E_{cp} сродства к электрону для некоторых атомов

Элемент	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E_{cp} , эВ	0,75	-0,22	0,8	-0,19	0,30	1,27	-0,21	1,47	3,45	-0,57

Немонотонность изменения сродства к электрону в периоде также обусловлена сравнительной устойчивостью полностью и наполовину заполненных подоболочек. Самый сильный из всех элементарных окислителей – фтор (он обладает и самым малым атомным радиусом из всех элементов VII группы).

Окислительной способностью не обладают **нейтральные** атомы с устойчивыми конфигурациями s^2 и s^2p^6 и переходные элементы. У остальных элементов в таблице Д.И. Менделеева *окислительная способность нейтральных атомов повышается в периоде и снизу вверх в группах*.

Для характеристики способности атома в составе молекулы притягивать электроны введено понятие **электроотрицательность (ЭО)**.

Электроотрицательность оценивает металлические и неметаллические свойства элементов. ЭО – полусумма энергии ионизации и сродства к электрону.

Определение абсолютного значения электроотрицательности затруднительно, поэтому пользуются ее относительными значениями. При этом электроотрицательность лития принята за 1. По отношению к электроотрицательности лития определены электроотрицательности всех других элементов. В табл. 29 даны значения относительной электроотрицательности (ОЭО) элементов.

Относительная электроотрицательность элементов

H 2,1									
Li 1,0	Be 1,5				B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2				Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3 Ti 1,5 V 1,6 Cr 1,6 Mn 1,5	Fe 1,8 Co 1,9 Ni 1,9 Cu 1,9 Zn 1,6		Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2 Zr 1,4 Nb 1,6 Mo 1,8 Tc 1,9	Ru 2,2 Rh 2,2 Pd 2,2 Ag 1,9 Cd 1,7		In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,0 Hf 1,3 Ta 1,5 W 1,7 Re 1,9	Os 2,2 Ir 2,2 Pt 2,2 Au 2,4 Hg 1,9		Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
		Ce-Lu 1,0–1,2							

Таким образом, чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его ОЭО и наоборот, чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его ОЭО.

В периодах электроотрицательность растет, а в группах уменьшается с ростом Z , то есть растет от Cs к F по диагонали периодической системы. Это обстоятельство до некоторой степени определяет диагональное сходство элементов.

В главных и побочных подгруппах свойства элементов меняются не монотонно, что обусловлено так называемой **вторичной периодичностью**, связанной с влиянием d - и f -электронных слоев.

Из анализа периодичности геометрических и энергетических параметров атомов следует, что периодическим законом можно пользоваться для определения физико-химических констант, предсказывать изменение радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону, и, следовательно, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства их соединений.

6.2. Зависимость кислотно-основных свойств оксидов от положения элемента в периодической системе и его степени окисления

Слева направо по периоду у элементов происходит ослабление металлических свойств, и усиление неметаллических свойств, основные свойства оксидов ослабевают, а кислотные свойства оксидов возрастают.

По главным подгруппам неметаллические свойства элементов ослабевают, а металлические усиливаются, поэтому: сверху вниз по главной подгруппе возрастают основанные свойства оксидов, а кислотные ослабевают.

Обратите внимание! Если один и тот же элемент образует несколько оксидов с разными степенями окисления, то чем выше степень окисления элемента в оксиде, тем выше его кислотные свойства.

Например: Pb^{+2}O и Pb^{+4}O_2 – первый оксид основной, а второй амфотерный. Cr^{+2}O , $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$, Cr^{+6}O_3 – первый оксид основной, второй – амфотерный, последний – кислотный.

6.3. Характер изменения свойств оснований в зависимости от положения металла в периодической системе и его степени окисления

По периоду слева направо наблюдается постепенное ослабление основных свойств гидроксидов.

Например, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ более слабое основание, чем NaOH , но более сильное основание, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$.

По главным подгруппам сверху вниз сила оснований возрастает. Так, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Mg}(\text{OH})_2$, но $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Если металл образует несколько гидроксидов, находясь в различной степени окисления, то **чем выше степень окисления металла, тем более слабыми основными свойствами обладает гидроксид.**

Так, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ более слабое основание, чем $\text{Cr}(\text{OH})_2$.

6.4. Зависимость силы кислот от положения элемента в периодической системе и его степени окисления

По периоду для кислородосодержащих кислот слева направо возрастает сила кислот.

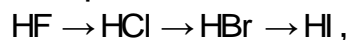
Так, H_3PO_4 более сильная, чем H_2SiO_3 ; в свою очередь, H_2SO_4 более сильная, чем H_3PO_4 .

По группе кислородосодержащих кислот сверху вниз сила кислот уменьшается. Так угольная H_2CO_3 более сильная, чем кремниевая H_2SiO_3 .

Чем выше степень окисления кислотообразующего элемента, тем сильнее кислота:



Сила бескислородных кислот в главных подгруппах с ростом атомного номера элемента возрастает:



По периоду слева направо сила бескислородных кислот возрастает. Так HCl более сильная кислота, чем H_2S , а HBr – чем H_2Se .

6.5. Примеры решения задач

Пример 1. На основании ПСЭ охарактеризуйте химические свойства атома с порядковым номером 21 по плану.

План характеристики элемента по положению в Периодической системе Д.И. Менделеева

1. Укажите название элемента, его обозначение. Определите порядковый номер элемента, номер периода, группу, подгруппу. Укажите физический смысл параметров системы – порядкового номера, номера периода, номера группы. Обоснуйте положение в подгруппе.

2. Укажите количество электронов, протонов и нейтронов в атоме элемента, заряд ядра, массовое число.

3. Составьте полную электронную формулу элемента, определите электронное семейство, отнесите простое вещество к классу металлов или неметаллов.

4. Изобразите графически электронную структуру элемента (или двух последних уровней).

5. Графически изобразите все возможные валентные состояния.

6. Укажите число и тип валентных электронов.

7. Перечислите все возможные валентности и степени окисления.

8. Напишите формулы оксидов и гидроксидов для всех валентных состояний. Укажите их химический характер (подтвердите ответ уравнениями соответствующих реакций).

9. Приведите формулу водородного соединения.

10. Назовите область применения данного элемента

Решение. В ПСЭ элементу с порядковым номером 21 соответствует скандий ${}_{21}^{45}\text{Sc}$.

1. Элемент находится в IV периоде. Номер периода означает число энергетических уровней в атоме этого элемента, у него их 4. Скандий расположен в 3-й группе – на внешнем уровне 3-го электрона; в побочной подгруппе. Следовательно, его валентные электроны находятся на 4s- и 3d-подуровнях. Порядковый номер численно совпадает с зарядом ядра атома.

2. Заряд ядра атома скандия +21.

Число протонов и электронов – по 21.

Число нейтронов $A-Z = 45 - 21 = 24$.

Общий состав атома: ${}_{21}^{45}\text{Sc} (21_1^1\text{p}; 21_{-1}^0\text{e}; 24_0^1\text{n})$.

3. Полная электронная формула скандия:

${}_{21}^{45}\text{Sc} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

Электронное семейство: d-элемент, так как в стадии заполнения d-орбитали. Электронное строение атома заканчивается s-электронами, поэтому скандий проявляет металлические свойства; простое вещество – металл.

4. Электронно-графическая конфигурация ${}_{21}^{45}\text{Sc}$ имеет вид:

	s			p							d						f												
n=1	↓↑																												
n=2	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																						
n=3	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑																					
n=4	↓↑																												

5. Возможные валентные состояния, обусловленные числом неспаренных электронов:

– в основном состоянии:

	s		p						d					f															
n=3	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑																					
n=4	↓↑																												

– у скандия в возбужденном состоянии электрон с 4s-орбитали перейдет на свободную 4p-орбиталь, один неспаренный d-электрон увеличивает валентные возможности скандия.

	s		p						d					f															
n=3	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑																					
n=4	↑	↑																											

Sc имеет в возбужденном состоянии три валентных электрона.

6. Возможные валентности в данном случае определяются числом неспаренных электронов: 1, 2, 3 (или I, II, III). Возможные степени окисления (отражают число смещенных электронов) +1, +2, +3 (так как скандий – металл).

7. Наиболее характерная и устойчивая валентность III, степени окисления +3. Наличие лишь одного электрона в d-состоянии обуславливает малую устойчивость $3d^1 4s^2$ -конфигурации.

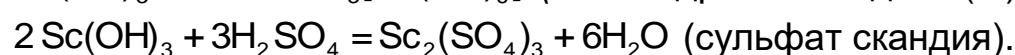
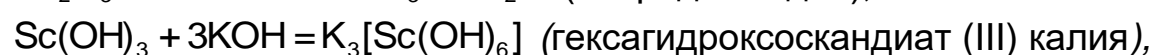
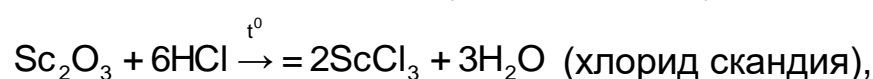
Скандий и его аналоги, в отличие от других d-элементов проявляет постоянную степень окисления +3, это высшая степень окисления и соответствует номеру группы.

8. Формулы оксидов и их химический характер:

форма высшего оксида – Sc_2O_3 (амфотерный);

формулы гидроксидов: $Sc(OH)_3$ – амфотерный.

Уравнения реакций, подтверждающих амфотерный характер оксидов и гидроксидов:

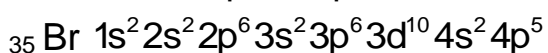
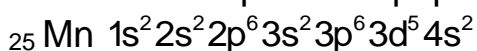


9. Соединения с водородом не образует, так как находится в побочной подгруппе и является d-элементом.

10. Соединения скандия применяются в полупроводниковой технике.

Пример 2. У какого из двух элементов, марганца или брома, сильнее выражены металлические свойства?

Решение. Данные элементы находятся в четвертом периоде. Записываем их электронные формулы:



Марганец – d-элемент, т. е. элемент побочной подгруппы, а бром – p-элемент главной подгруппы этой же группы. На внешнем электронном уровне у атома марганца только два электрона, а у атома брома – семь. Радиус атома марганца меньше радиуса атома брома при одинаковом числе электронных оболочек.

Общей закономерностью для всех групп, содержащих p- и d-элементы является преобладание металлических свойств у d-элементов. Таким образом, у марганца металлические свойства выражены сильнее, чем у брома.

6.6. Индивидуальные задания

Задание 1. Охарактеризуйте свойства представленных элементов, исходя из положения в периодической системе по плану согласно своему варианту (табл. 30).

Таблица 30

Исходные данные

Вариант	Задание 1 (порядковый номер элемента)	Задание 2	Вариант	Задание 1 (порядковый номер элемента)	Задание 2
1	15	1, 16	16	25	14, 11
2	13	2, 20	17	6	15, 28
3	53	3, 18	18	74	16, 6
4	82	4, 19	19	27	17, 7
5	7	5, 17	20	26	18, 8
6	12	6, 23	21	29	19, 29
7	28	7, 24	22	32	20, 10
8	22	8, 15	23	50	21, 30
9	17	9, 27	24	51	22, 2
10	42	10, 21	25	33	23, 3
11	24	11, 22	26	48	24, 4
12	47	12, 25	27	5	25, 5
13	30	13, 26	28	20	29, 9
14	14	27, 13	29	38	28, 1
15	16	30, 14	30	40	26, 12

Задание 2

1. У атомов, какого из элементов – хрома (Cr) или селена (Se) в большей степени выражены металлические свойства? При взаимодействии атомов хрома и селена какой из них проявляет восстановительные свойства?

2. Назовите элементы, отрицательные ионы которых имеют следующие электронные конфигурации: $1s^2 2s^2 2p^6$ (\ominus^{1-}), $1s^2 2s^2 2p^6$ (\ominus^{2-}); $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (\ominus^{3-}); $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$ (\ominus^{3-})?

3. Почему кислород и сера, имея в наружном слое одинаковое число электронов, проявляют разную валентность?

4. Может ли азот быть окислителем по отношению к хлору? Почему?

5. Напишите электронные конфигурации ионов Ba^{2+} и La^{3+} . Почему атомы элементов бария и лантана являются сильными восстановителями?

6. Напишите краткую электронную конфигурацию атомов кремния (Si) и свинца (Pb). Являются ли они аналогами электронной структуры и, какие свойства проявляют?

7. Напишите электронные конфигурации ионов Se^{2-} и Se^{6+} . Почему для селена характерны как окислительные, так и восстановительные свойства?

8. Какой из атомов – хлор или йод – является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов? У какого из этих атомов, сильнее выражена способность притягивать к себе электроны?

9. На основании электронного строения атома брома (Br) определите число электронов, которые могут принимать участие в процессе окисления и восстановления этого атома. Приведите примеры атомов элементов VA-подгруппы окислителей и восстановителей по отношению к бром.

10. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного отрицательного иона селена (Se^{2-}). Изменяется ли радиус отрицательного иона селена по сравнению с нейтральным атомом селена и как?

11. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного положительного иона марганца (Mn^{2+}) и четырехзарядного (Mn^{4+}). Как соотносятся энергии ионизации у этих ионов и их ионные радиусы?

12. Увеличиваются или уменьшаются значения энергии сродства к электрону у атомов элементов VIIA-подгруппы от фтора к астату?

13. Укажите номер подгруппы атомов элементов, у которых электронная конфигурация внешнего уровня и незавершенного предвнешнего подуровня $(n - 1)d^{10} nS^2$.

14. Перечислите элементы, атомы которых завершают формирование K- и L-оболочек. К какой подгруппе и почему относятся эти элементы?

15. Назовите элемент, атомы которого на энергетическом уровне с $n = 5$ имеют девять электронов. Перечислите аналоги электронной структуры этого элемента.

16. Объясните, какая из двух электронных конфигураций атома бора (B): первая – $1S^2 2S^1 2p^2$ или вторая – $1S^2 2S^1 2p^2$ соответствует основному состоянию? Покажите графически распределение электронов по атомным орбиталям.

17. Каким элементом s, p, d или f является лантан (La)? Ответ объясните.

18. Назовите номер периода ПСЭ, в котором располагаются элементы с 4d-формирующими электронами. Каково общее число 4d-элементов?

19. Запишите электронную конфигурацию атомов элементов № 24 и № 34. Почему они расположены в одном периоде (каком?) и одной группе (какой?)?

20. Почему в VII группе ПСЭ объединены атомы элементов неметаллов – галогенов (A-подгруппа) и атомы элементов с характерными металлическими свойствами (B-подгруппа)?

21. У атомов элементов IB-подгруппы (Cu , Ag , Au) наблюдается явление «провала» электрона. Запишите общую сокращенную электронную формулу атомов этих элементов без «провала» и с «провалом» электрона; чем обусловлен этот эффект?

22. Что понимают под процессом ионизации данного атома? Затрачивается или поглощается энергия при образовании положительных ионов? Приведите примеры.

23. Почему атомы типичных металлов (приведите примеры) обладают малыми значениями первой энергии ионизации?

24. Назовите элементы, положительные ионы которых имеют следующие электронные конфигурации: $1S^0$ (Э^{2+}); $1S^22S^0$ (Э^{2+}), $1S^22S^02p^0$ (Э^{3+}); $1S^22S^22p^0$ (Э^{2+}); $1S^22S^22p^6$ (Э^{4+}).

25. Атомы, какого из элементов VIIA-подгруппы в большей степени проявляют восстановительные свойства по отношению к фтору? Ответ поясните.

26. Магний или алюминий является более сильным восстановителем? Соответствует ли это большему значению первой энергии ионизации магния (7,6 Эв) по сравнению с алюминием (6,0 Эв).

27. Объясните, у какого элемента – *Ba* или *Ca* сильнее выражены металлические свойства. Какой характер оксидов?

28. Объясните, у какого элемента – *Cr* или *Se* сильнее выражены металлические свойства. Какой характер у оксидов и гидроксидов в зависимости от степени окисления этих элементов?

29. Расположите элементы в порядке возрастания их неметаллических свойств: олово, кислород, сера, теллур, селен. Ответ поясните.

30. Расположите оксиды в порядке возрастания их кислотных свойств: MgO , Al_2O_3 , N_2O_5 , B_2O_3 , CO_2 . Ответ поясните.

6.7. Тестовые задания

1. В периодах ПСЭ Д.И. Менделеева с увеличением заряда ядра атома окислительные свойства элементов

- а) усиливаются
- б) ослабевают
- в) остаются без изменений
- г) сначала усиливаются, потом ослабевают

2. Энергия ионизации это –

- а) способность атомов к присоединению или отдаче электронов
- б) количество энергии необходимое для отрыва электрона от возбужденного атома
- в) количество энергии необходимое электрону для перехода на более высокую орбиталь
- г) количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому.

3. В главных подгруппах ПСЭ Д.И. Менделеева с увеличением заряда ядра атома восстановительные свойства элементов

- а) усиливаются
- б) ослабевают
- в) остаются без изменений
- г) сначала усиливаются, потом ослабевают

4. Наиболее ярко выраженные восстановительные свойства проявляет атом, строению внешнего электронного слоя которого соответствует формула:

- а) ... $3s^1$
- б) ... $4s^1$
- в) ... $4s^2$
- г) ... $5s^1$

5. Электроотрицательность – это:

- а) способность атомов к присоединению или отдаче электронов.
- б) количество энергии необходимое для отрыва электрона от возбужденного атома.
- в) количество энергии необходимое электрону для перехода на более высокую орбиталь.
- г) количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому.

6. В ряду оксидов SiO_2 , SO_3 , Cl_2O_7 кислотные свойства

- а) усиливаются
- б) ослабевают
- в) остаются без изменений
- г) сначала усиливаются, потом ослабевают

7. Элемент германий относится к

- а) s-элементам
- б) p-элементам
- в) d-элементам
- г) переходным металлам

8. Металлические свойства в ряду элементов $K \rightarrow Ca \rightarrow Mg \rightarrow Al$ слева направо

- а) увеличиваются
- б) уменьшаются
- в) не изменяются
- г) зависят от размера (радиуса) элемента

9. В ряду элементов $P \rightarrow Si \rightarrow Al \rightarrow Mg$ слева направо размеры (радиусы) атомов

- а) увеличиваются
- б) уменьшаются
- в) не изменяются
- г) зависят от свойств элемента

10. Все галогены – элементы одной группы, так как их атомы имеют

- а) одинаковые размеры
- б) одинаковое число электронов
- в) одинаковое число валентных электронов
- г) одинаковую окислительную способность

7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

7.1. Теоретические сведения

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

Образование молекул из атомов приводит к выигрышу энергии, так как в обычных условиях молекулярное состояние устойчивее, чем атомное. Учение о строении атомов объясняет механизм образования молекул, а также природу химической связи. У атомов на внешнем энергетическом уровне может быть от одного до восьми электронов. Если на внешнем уровне содержится максимальное число электронов, которое он может вместить, то такой уровень называют *завершенным*. Завершенные уровни характеризуются большой прочностью. Такие уровни имеют атомы благородных газов. Атомы других элементов имеют *незавершенные* энергетические уровни и в процессе химического взаимодействия завершают их.

Химическая связь – это совокупность сил, действующих между атомами или группой атомов. Химическая связь осуществляется валентными электронами. По современным представлениям химическая связь имеет электронную природу, но осуществляется она по-разному. Поэтому различают три основных типа химической связи: *ковалентную, ионную, металлическую*. Между молекулами возникает *водородная связь*, и происходят *вандерваальсовы взаимодействия*.

К основным характеристикам химической связи относятся:

- *длина связи* – это межъядерное расстояние между химически связанными атомами. Она зависит от природы взаимодействующих атомов

и от кратности связи. С увеличением кратности длина связи уменьшается, а, следовательно, увеличивается ее прочность;

- *кратность связи* – определяется числом электронных пар, связывающих два атома. С увеличением кратности энергия связи возрастает;

- *угол связи* – угол между воображаемыми прямыми проходящими через ядра двух химически взаимосвязанных соседних атомов;

- *энергия связи $E_{св}$* – это энергия, которая выделяется при образовании данной связи и затрачивается на ее разрыв, кДж/моль.

Ковалентная связь

Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется **ковалентной**.

Объяснение химической связи возникновением общих электронных пар между атомами легло в основу спиновой теории валентности, инструментом которой является **метод валентных связей (МВС)**, открытый Льюисом в 1916 г. Для квантово-механического описания химической связи и строения молекул применяют ещё один метод – **метод молекулярных орбиталей (ММО)**.

• Метод валентных связей

Основные принципы образования химической связи по МВС:

1. Химическая связь образуется за счет валентных (неспаренных) электронов.

2. Электроны с антипараллельными спинами, принадлежащие двум различным атомам, становятся общими.

3. Химическая связь образуется только в том случае, если при сближении двух и более атомов полная энергия системы понижается.

4. Основные силы, действующие в молекуле, имеют электрическое, кулоновское происхождение.

5. Связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Существует два механизма образования ковалентной связи

Обменный механизм. Связь образована путем обобществления валентных электронов двух нейтральных атомов. Каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару:

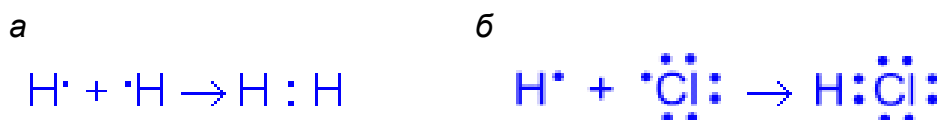


Рис. 7. Обменный механизм образования ковалентной связи: а – неполярной; б – полярной

Донорно-акцепторный механизм. Один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь.

Соединения, образованные по донорно-акцепторному механизму, относятся к **комплексным соединениям**

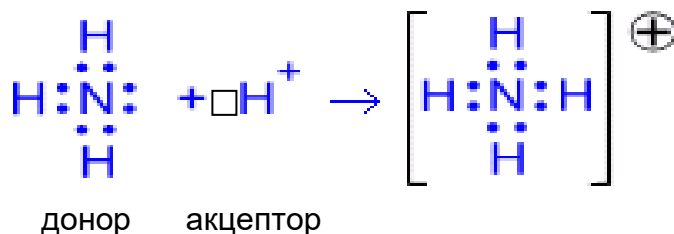


Рис. 8. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Ковалентная связь имеет определенные характеристики.

Насыщаемость – свойство атомов образовывать строго определенное число ковалентных связей. Благодаря насыщенности связей молекулы имеют определенный состав.

Направленность – т. е. связь образуется в направлении максимального перекрытия электронных облаков. Относительно линии соединяющей центры атомов образующих связь различают: σ и π (рис. 9): σ -связь – образована перекрыванием АО по линии соединяющей центры взаимодействующих атомов; π -связь – это связь, возникающая в направлении оси перпендикулярной прямой, соединяющей ядра атома.

Направленность связи обуславливает пространственную структуру молекул, т. е. их геометрическую форму.

Гибридизация – это изменение формы некоторых орбиталей при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного перекрывания орбиталей. Химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, более прочная, чем связь с участием электронов негибридных s- и p-орбиталей, так как происходит большее перекрывание.

Различают следующие виды гибридизации (рис. 10, табл. 31):

sp-гибридизация – одна s-орбиталь и одна p-орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых ра-

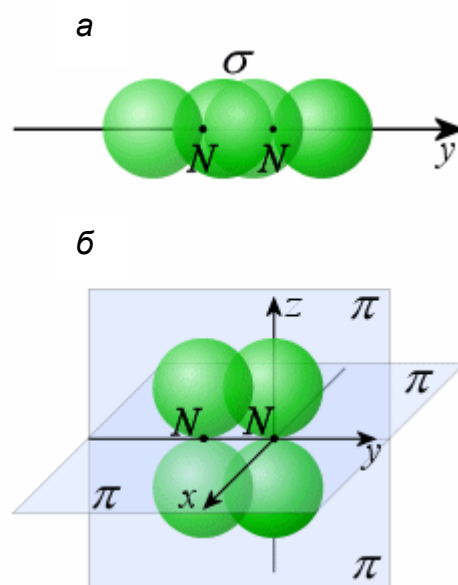


Рис. 9. Схема образования связей в молекуле N_2 : а – σ -связей; б – π -связей

вен 180° . Молекулы, в которых осуществляется sp -гибридизация, имеют линейную геометрию (BeCl_2).

sp^2 -гибридизация – одна s -орбиталь и две p -орбитали превращаются в три одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 120° . Молекулы, в которых осуществляется sp^2 -гибридизация, имеют плоскую геометрию (BF_3 , AlCl_3).

sp^3 -гибридизация – одна s -орбиталь и три p -орбитали превращаются в четыре одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен $109^\circ 28'$. Молекулы, в которых осуществляется sp^3 -гибридизация, имеют тетраэдрическую геометрию (CH_4 , NH_3).

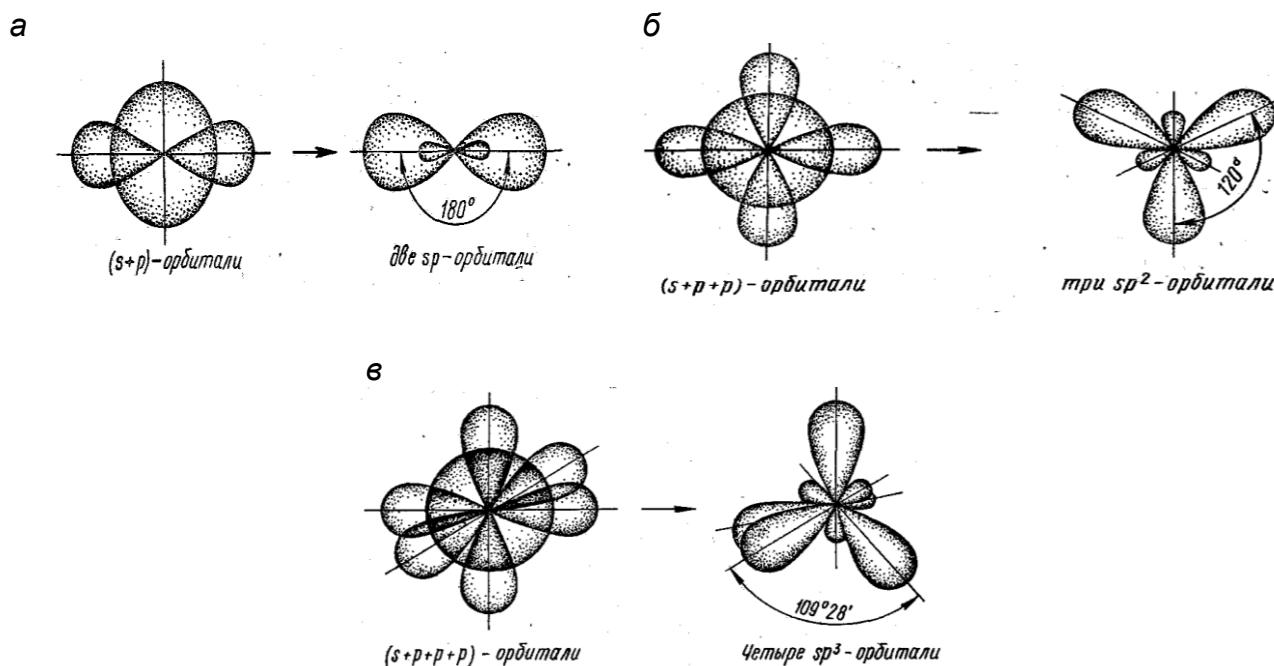
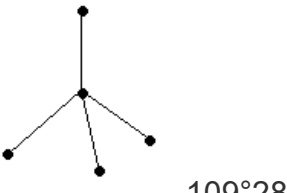
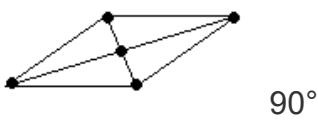
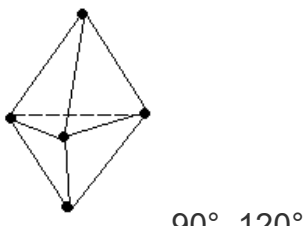
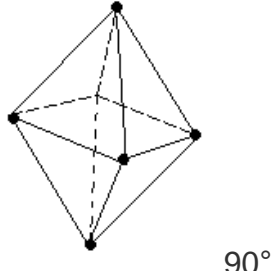


Рис. 10. Виды гибридизаций валентных орбиталей: а – sp -гибридизация валентных орбиталей; б – sp^2 -гибридизация валентных орбиталей; в – sp^3 -гибридизация валентных орбиталей

Таблица 31

Гибридные орбитали и геометрия молекул

sp	<p>линейная 180°</p>	$\text{H}-\text{Be}-\text{H}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$
sp^2	<p>плоская тригональная 120°</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, C_6H_6 , BCl_3

sp^3	 109°28' тетраэдрическая	$[\text{NH}_4]^+$, CH_4 , CCl_4 , $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
sp^2d	 90° квадратная	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
sp^3d или $d sp^3$	 90°, 120° тригонально- бипирамидальная	PCl_5
d^2sp^3 или sp^3d^2	 90° октаэдрическая	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, SF_6

Полярность – если электронная плотность расположена симметрично между атомами, ковалентная связь называется *неполярной* (см. рис. 7, а), если электронная плотность смещена в сторону электроотрицательного атома, то ковалентная связь называется *полярной* (см. рис. 7, б). Полярность связи тем больше, чем больше разность электроотрицательностей атомов, молекула называется *диполем*.

Диполь – это система, в которой имеется два электрических заряда, равных по величине, но противоположных по знаку, расположенных на некотором расстоянии друг от друга.

Произведение длины диполя l , т. е. расстояния между полюсами в молекуле и величины заряда электрона e называется *дипольным моментом* μ .

Дипольный момент молекулы служит количественной мерой ее полярности. Дипольные моменты молекул измеряют в дебаях (D). $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

$$\mu = l \cdot \bar{e}.$$

Чем больше длина диполя (дипольный момент), тем больше полярность молекулы (H_2O, H_2S, HCl, N_2O_5 и др.).

Дипольный момент направлен от положительного конца диполя к отрицательному. Поэтому дипольный момент многоатомной молекулы следует рассматривать как векторную сумму дипольных моментов связей: он зависит не только от полярности каждой связи, но и от взаимного расположения этих связей.

Поляризуемость – способность молекулы становиться полярной. Данное явление происходит под действием внешнего электрического поля или под влиянием другой молекулы, являющейся партнером по реакции.

Существует обратная зависимость между полярностью и поляризуемостью ковалентной связи: чем больше полярность связи, тем меньше остается возможности для их дальнейшего смещения под действием внешних сил.

• Метод молекулярных орбиталей

Данный метод исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле может быть описано как совокупность молекулярных электронных орбиталей, причем каждой молекулярной орбитали соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел.

Основные положения метода МО:

1. Молекулярная орбиталь (МО) является аналогом атомной орбитали (АО): подобно тому, как электроны в атомах располагаются на АО, общие электроны в молекуле располагаются на МО.

2. Для образования МО атомные орбитали должны обладать приблизительно одинаковой энергией и симметрией относительно направления взаимодействия.

3. Число МО равно общему числу АО, из которых комбинируются МО.

4. Если энергия МО оказывается ниже энергии исходных АО, то такие МО – *связывающие*, а если выше энергии исходных АО, то – *разрыхляющие* МО (рис. 11).

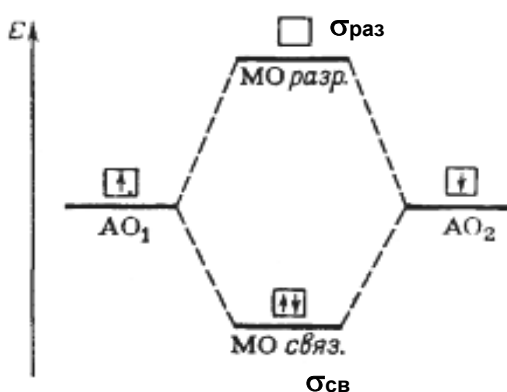


Рис. 11. Энергетическая диаграмма образования МО из двух АО

5. Электроны заполняют МО, как и АО в порядке возрастания энергии, при этом соблюдается принцип Паули и правило Гунда.

6. МО двухатомных молекул первого периода и второго (до N₂) располагают в ряд: $\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x$.

МО двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагают: $\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x$

7. В методе МО вместо кратности связи вводится понятие **порядок связи n** – полуразность числа связывающих и числа разрыхляющих электронов:

$$n = \frac{N_{\text{СВ}} - N_{\text{РАЗ}}}{2}.$$

Порядок связи может быть равен нулю, целому или дробному положительному числу. При n = 0 молекула не образуется

8. Если на МО имеются неспаренные электроны, **молекула парамагнитна**, т. е. обладает магнитными свойствами; если все электроны спарены – **диамагнитна**, т. е. не обладает магнитными свойствами

ММО по сравнению с МВС позволяет получить реальные представления о химической связи и свойствах различных частиц (молекулы, ионы).

Электронные конфигурации молекул

Например: образование химической связи двухатомной молекулы водорода представлено через электронную формулу: $2H[1s^1] \rightarrow H_2[(\sigma_{\text{СВ}} 1s)^2]$.

Как видно (рис. 12), из двух s-орбиталей образуются две МО: одна связывающих и одна разрыхляющих. При этом МО принадлежат к σ -типу: они образованы взаимодействием s-орбиталей.

Порядок связи:

$$n = \frac{N_{\text{СВ}} - N_{\text{РАЗ}}}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1.$$

Характеризуя ММО и МВС, необходимо заметить, что оба квантовомеханических подхода к описанию химической связи – приближенны. ММО придает преувеличенное значение делокализации электрона в молекуле и основывается на одноэлектронных волновых функциях – молекулярных

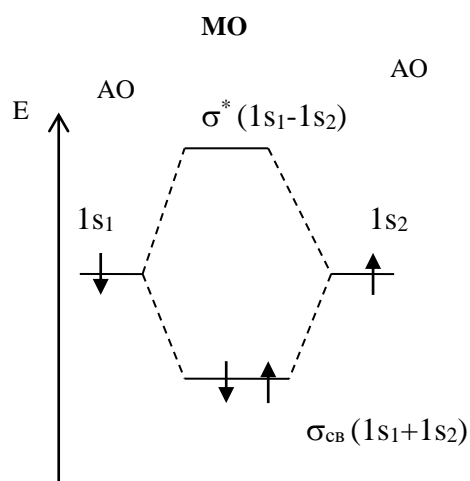


Рис. 12. Энергетическая диаграмма образования МО водорода из двух АО

орбиталях. МВС преувеличивает роль локализации электронной плотности и основывается на том, что элементарная связь осуществляется только парой электронов между двумя атомами.

Сравнивая МВС и ММО, следует отметить, что достоинством первого является его наглядность: насыщенность связи объясняется как максимальная ковалентность, направленность вытекает из направленности атомных и гибридных орбиталей; дипольный момент молекулы складывается из дипольных моментов связей, разности ОЭО атомов, образующих молекулу, и наличия неподеленных электронных пар.

Однако существование некоторых соединений невозможно объяснить с позиций МВС. Это электронодефицитные соединения (H_2^+) и соединения благородных газов. Их строение легко объясняет ММО. Устойчивость молекулярных ионов и атомов в сравнении с молекулами легко предсказывается с позиции ММО. И, наконец, магнетизм и окраска вещества также легко объясняются ММО.

Количественные расчеты в ММО, несмотря на свою громоздкость, все же гораздо проще, чем в МВС. Поэтому в настоящее время в квантовой химии МВС почти не применяется. В то же время качественно выводы МВС гораздо нагляднее и шире используются экспериментаторами, чем ММО. Основанием для этого служит тот факт, что реально в молекуле вероятность пребывания данного электрона между связанными атомами гораздо больше, чем на других атомах, хотя и там она не равна нулю. В конечном счете, выбор метода определяется объектом исследования и поставленной задачей.

Ионная связь

Ионная (электровалентная) связь – это сильнополярная ковалентная связь. В ее основе лежит электростатическое взаимодействие ионов. Согласно ей, атомы элементов с числом электронов в наружном слое меньше восьми присоединяют или теряют такое число электронов, которое делает наружный электронный слой таким, как у атома ближайшего инертного газа.

Атом, потерявший электроны, превращается в положительно заряженный ион (катион). Атом, присоединивший электроны, становится отрицательно заряженным ионом (анион). Разноименно заряженные ионы притягиваются друг к другу (рис. 13).

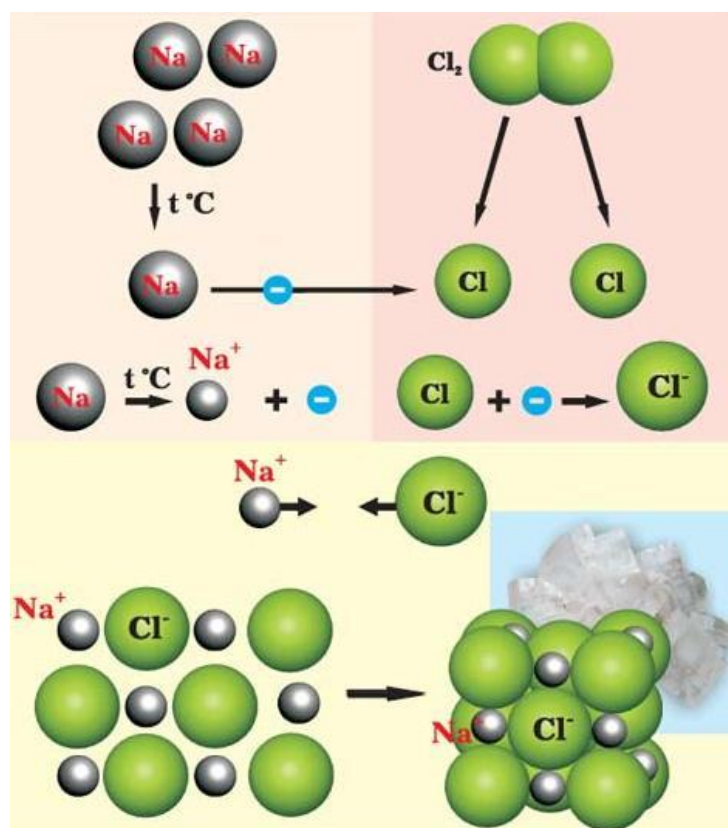


Рис. 13. Образование хлорида натрия из простых веществ

Возникновение ионной связи имеет место только в том случае, если элементы, атомы которых реагируют между собой, обладают резко отличными значениями энергии ионизации и сродства к электрону. Ионных соединений немного. Они обладают основными свойствами: в расплавленном состоянии обладают электропроводностью, в воде легко диссоциируют на ионы (растворяются), имеют высокую температуру плавления и кипения.

Ионная связь характеризуется следующими показателями:

Ненаправленность. Ионы – заряженные шары, их силовые поля равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве, поэтому они притягивают противоположный по знаку ион в любом направлении.

Ненасыщаемость. Взаимодействие двух ионов не может привести к полной взаимной компенсации их силового поля. Поэтому у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям.

Ионный кристалл (NaCl) – гигантская молекула из ионов. Из отдельных молекул ионные соединения состоят только в парообразном состоянии.

Металлическая связь

Металлическая связь основана на обобществлении валентных электронов, принадлежащих не двум, а практически всем атомам металла в кристалле.

В металлах валентных электронов намного меньше, чем свободных орбиталей. Это создает условия для свободного перемещения электронов по орбиталям разных атомов металла. Внутри металла происходит непрерывное хаотичное движение электронов от атома к атому, т. е. электроны становятся общими. При создании разности потенциалов происходит согласованное движение электронов – это объясняет электрическую проводимость данных веществ. В металлах небольшое число электронов одновременно связывает множество атомных ядер – эта особенность называется *делокализацией*.

Водородная связь

Водородная связь – одна из разновидностей взаимодействия между полярными молекулами, образуется между электроотрицательными атомами одной молекулы и атомами водорода другой, типа Н-Х (Х – это F, O, N, Cl, Br, I) за счет сил электростатического притяжения. Связь между водородом и одним из этих атомов характеризуется достаточной полярностью, поскольку связующее электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома. Водород в данном случае расположен на положительном конце диполя. Два и более таких диполя взаимодействуют между собой так, что ядро атома водорода одной молекулы (положительный конец диполя) притягивается неподеленной электронной парой второй молекулы. Данная связь проявляется в газах, жидкостях и твердых телах. Она относительно прочна. Наличие водородной связи обуславливает повышение устойчивости молекул вещества, а также повышению их температуры кипения и плавления. Образование водородных связей играет важную роль как в химических, так и в биологических системах.

Водородная связь бывает внутри- и межмолекулярной (рис. 14), молекулы карбоновых кислот в неполярных растворителях димеризуются за счет двух межмолекулярных водородных связей.

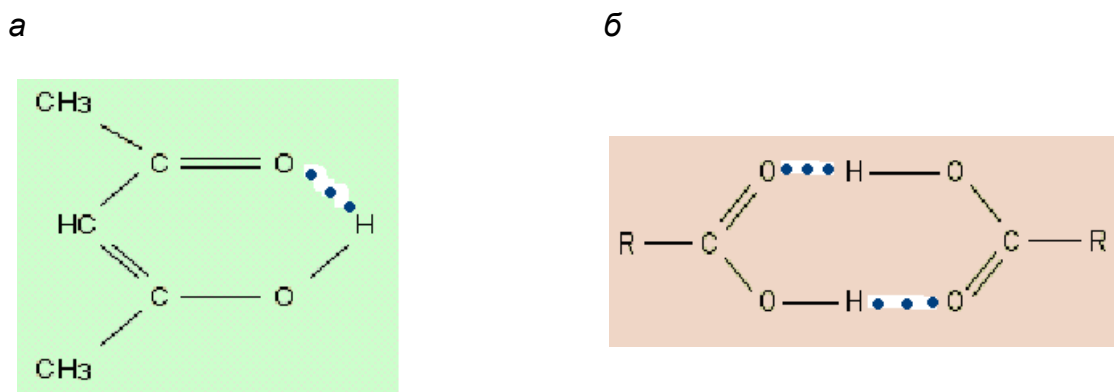


Рис. 14. Образование водородной связи: а – внутримолекулярной; б – межмолекулярной.

Существование веществ в различных агрегатных состояниях свидетельствует о том, что между частицами (атомы, ионы, молекулы) имеет место взаимодействие, обусловленное ван-дер-ваальсовыми силами притяжения. Наиболее важной и отличительной чертой этих сил является их универсальность, так как они действуют без исключения между всеми атомами и молекулами.

Межмолекулярные силы (вандерваальсовыи силы) – взаимодействие между молекулами, в результате которого вещество переходит в жидкое или твердое состояние. Межмолекулярные силы имеют электрическую природу. Они обусловлены полярностью и поляризуемостью молекул. Различают три типа межмолекулярного взаимодействия: *дипольное, индукционное, дисперсионное.*

В молекулах, образованных более чем двумя атомами различных элементов, могут существовать разные типы связей.

7.2. Примеры решения задач

Пример 1. Объясните с позиций метода МО возможность существования молекулярного иона He_2^+ и невозможность существования молекулы He_2 .

Решение. В молекулярном ионе He_2^+ имеются три электрона. Энергетическая схема образования этого иона с учетом принципа Паули показана на рис. 15.

На связывающей орбитали размещены два электрона, а на разрыхляющей – один. Следовательно, кратность связи в этом ионе равна $(2 - 1)/2 = 0,5$, и он должен быть энергетически устойчивым.

Напротив, молекула He_2 должна быть энергетически неустойчивой, поскольку из четырех электронов, которые должны разместиться на МО, два займут связывающую МО, а два – разрыхляющую.

Кратность связи в этом случае равна нулю – молекула не образуется.

Пример 2. Какая из молекул – B_2 или C_2 характеризуется более высокой энергией диссоциации на атомы? Сопоставьте магнитные свойства этих молекул.

Решение. Составим энергетические схемы образования данных молекул (рис. 16).

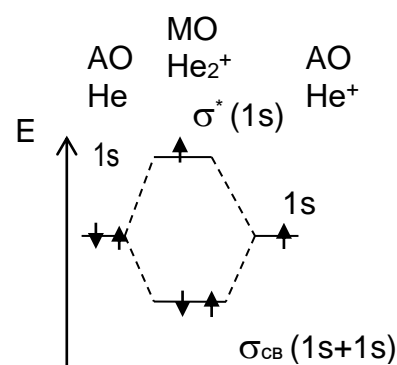


Рис. 15. Энергетическая схема образования иона He_2^+

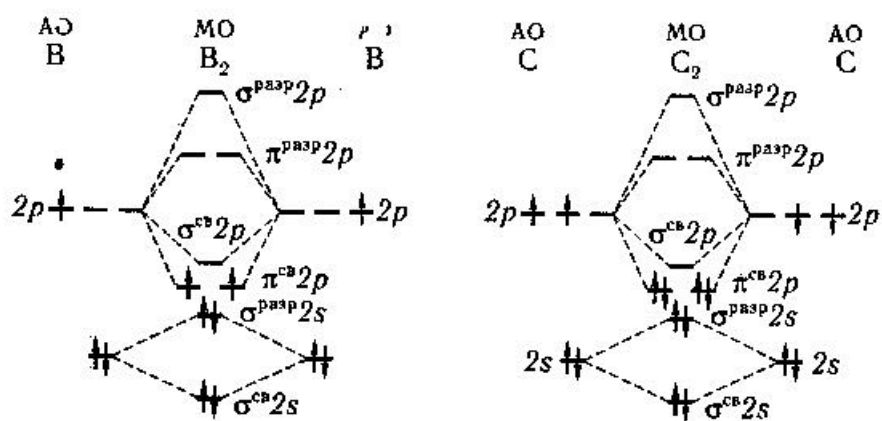


Рис. 16. Энергетическая схема образования молекул B_2 и C_2

Как видно из рис. 16, в молекуле B_2 разность между числом связывающих и числом разрыхляющих электронов равна двум, а в молекуле C_2 – четырем; это отвечает кратности связи соответственно 1 и 2. Следовательно, молекула C_2 , характеризующаяся более высокой кратностью связи между атомами, должна быть более прочной. Этот вывод соответствует экспериментально установленным значениям энергии диссоциации на атомы молекул B_2 (276 кДж/моль) и C_2 (605 кДж/моль).

В молекуле B_2 два электрона расположены согласно правилу Гунда, на двух $\pi^{cb} 2p$ -орбиталях. Наличие двух неспаренных электронов сообщает этой молекуле парамагнитные свойства. В молекуле C_2 все электроны спарены, следовательно, эта молекула диамагнитна.

Пример 3. Как располагаются электроны по МО в молекуле CN и в молекулярном ионе CN^- , образующемся по схеме: $C^- + N \rightarrow CN^-$. В какой из этих частиц длина связи наименьшая?

Решение. Составив энергетические схемы образования рассматриваемых частиц (рис. 17), заключаем, что кратность связи в CN и CN^- соответственно равна 2,5 и 3. Наименьшей длиной связи характеризуется ион CN^- , в котором кратность связи между атомами наибольшая.

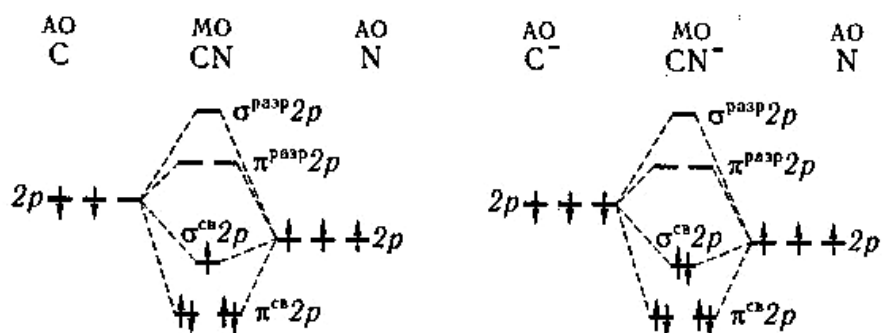


Рис. 17. Энергетические схемы образования молекулы CN и молекулярного иона CN^-

7.3. Индивидуальные задания

Задание. Решите задачи своего варианта (табл. 32).

Таблица 32

Исходные данные

Вариант	Условия
1	1. Объясните, что определяет межъядерное расстояние. Почему при сближении атомов их ядра не сливаются?
	2. Что такое связующие и разрыхляющие молекулярные орбитали? Каковы энергии электронов на них по сравнению с энергиями на исходных атомных орбиталях? Какая из частиц He или He ⁺² более устойчива? Объясните причину устойчивости с точки зрения метода молекулярных орбиталей.
2	1. Изобразите все возможные способы перекрывания s-орбитали с р-орбиталью; двух р-орбиталей. Укажите направленность связи при этом, а также обозначьте δ- и π-связи.
	2. Молекула CO ₂ имеет нулевое значение дипольного момента. Предложите структурно-графическую формулу углекислого газа. Чем объяснить, что у структуры COCl ₂ величина дипольного момента отлична от нуля?
3	1. Почему использование гибридных орбиталей предпочтительнее, чем обычных (негибритизованных) при образовании химической связи?
	2. Что такое диамагнетизм и парамагнетизм? Какие молекулы обладают диамагнитными свойствами, а какие парамагнитными? Объясните парамагнитные свойства молекулы кислорода с позиций метода МО. Возможно ли это сделать с помощью метода ВС?
4	1. Чем отличается ионная связь от ковалентной? Приведите примеры соединений с такими связями.
	2. Составьте энергетическую диаграмму молекулы HF. Почему возможно образование молекулярной орбитали за счет атомных орбиталей с разным значением главного квантового числа?
5	1. Напишите электронные конфигурации основных и возбужденных состояний атомов B, P, Si.
	2. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы азота по методу молекулярных орбиталей (ММО). Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?
6	1. Предскажите геометрию молекул CF ₄ , SiH ₄ , PH ₃ .
	2. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы фтора по методу молекулярных орбиталей. Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?
7	1. Существует ли аналогия в строении молекул H ₂ O и H ₂ S, PH ₃ и NH ₃ , LiCl и HCl? Ответ обоснуйте.
	2. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы кислорода по методу молекулярных орбиталей. Как метод МО объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода?

Вариант	Условия
8	1. Объясните донорно-акцепторный механизм ковалентной связи на примере образования иона фосфония $[PH_4]^+$.
	2. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулярного иона H_2^- и молекулы H_2 по методу молекулярных орбиталей. Где энергия связи больше? Почему?
9	1. Какие из двух элементов образуют соединения с преобладанием ионной или ковалентной связей: а) рубидий с фтором; б) водород с фтором; в) водород с углеродом?
	2. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Как метод валентных связей объясняет симметричную треугольную форму молекулы BF_3 ?
10	1. Определите взаимосвязь между такими параметрами, как направленность связи и гибридизация орбиталей, направленность связи и валентный угол, энергия связи и полярность, энергия связи и гибридизация орбиталей.
	2. Почему H_2O и HF , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?
11	1. В молекулах CO , CO_2 , HBr , Br_2 связь полярная или неполярная? Объясните.
	2. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы He_2 и молекулярного иона He_2^+ по методу молекулярных орбиталей. Как метод МО объясняет устойчивость иона He_2^+ и невозможность существования молекулы He_2 ?
12	1. Почему некоторые молекулы, имеющие полярные связи, в целом являются неполярными?
	2. Какая из частиц в ряду $Be^{+2} - Be_2 - Be^{-2}$ наиболее устойчива? Каков порядок связи в этих частицах?
13	1. Почему в галогенидах щелочных металлов формируется ионная связь?
	2. Составьте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей молекул азота и оксида углерода (II). Что общего у этих молекул?
14	1. Объясните причины и приведите примеры сходства и отличия ионной связи от ковалентной.
	2. Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы H_2S и линейное строение молекулы CO_2 ?
15	1. Ковалентный или ионный тип связи характерен для следующих соединений: NaJ , SO_2 , KF , CO_2 ?
	2. Исходя из значений электроотрицательности атомов соответствующих элементов, определите, какая из связей: HCl , JCl , BrF наиболее полярна.
16	1. Почему ионная связь считается предельным случаем ковалентной?
	2. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы $BeCl_2$ и тетраэдрическое CH_4 ?

Вариант	Условия
17	1. Почему при растворении HCl в воде образуются ионы, хотя связь в молекуле не ионная?
	2. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?
18	1. Почему молекула Cl_2 неполярная, а JCl полярная?
	2. Что называют электрическим моментом диполя? Какая из молекул HCl , HBr , HJ имеет наибольший момент диполя? Почему?
19	1. Почему в металлах химическая связь делокализована?
	2. Распределите электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?
20	1. В чем сходство и отличие водородной связи от других видов связи. Приведите примеры веществ с водородной связью.
	2. Какие типы гибридизации АО углерода соответствуют образованию молекул CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 ?
21	1. Напишите электронные формулы молекул азота и кислорода.
	2. В молекулах SO_2 и SO_3 атом серы находится в состоянии sp^2 -гибридизация. Полярны ли эти молекулы? Какова их пространственная структура?
22	1. Какая химическая связь называется ионной? Чем определяется величина положительной валентности элементов, участвующих в образовании ионной связи?
	2. Почему отрыв одного электрона от молекулы CO приводит к ослаблению связи, а от молекулы NO – к ее усилению?
23	1. Между атомами каких элементов возникает ионная связь? Чем определяется величина отрицательной валентности?
	2. Перечислите основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Напишите электронную формулу молекулы азота и определите в ней порядок связи.
24	1. Как влияет водородная связь на температуру кипения и плавления?
	2. Почему молекула CF_4 имеет тетраэдрическую, COF_2 – треугольную, а CO_2 – линейную формы? Каково гибридное состояние валентных орбиталей атома углерода в данных молекулах?
25	1. Какие молекулы называются полярными, неполярными? Чем объясняются случаи, когда молекулы, имеющие поляризованные связи, являются неполярными?
	2. Молекула BF_3 имеет плоскостную структуру, а NF_3 – объемную (пирамидальную). В чем причина различия в строении молекул?
26	1. Приведите примеры образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.
	2. Какую химическую связь называют ионной? Как она образуется и какими свойствами обладает? На основе разности относительных электроотрицательностей атомов элементов укажите, как изменяется степень ионности в соединениях HF , HCl , HBr , HI .

Вариант	Условия
27	1. Что называется диполем, дипольным моментом? Что характеризует величина дипольного момента?
	2. Какой тип связи осуществляется в кристаллах металлов? Каковы особенности этого типа связи?
28	1. Одинакова ли геометрическая конфигурация молекул BF_3 и NF_3 . Ответ обосновать.
	2. Сравните способы образования ковалентных связей в молекуле NH_3 и в ионе NH_4^+ .
29	1. Изобразите перекрывание электронных орбиталей у молекул F_2 , HF , H_2S , PH_3 . Какую форму должна иметь молекула PH_3 ?
	2. В каком из приведенных соединений: LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 связь Э-Ф будет больше всего приближаться к ковалентной?
30	1. Охарактеризуйте ван-дер-ваальсовы силы. Какое взаимодействие молекул называют ориентационным, индукционным, дисперсионным? Как влияет на ориентационное взаимодействие повышение температуры?
	2. Какую ковалентную связь называют δ -, π -, σ -связью? Как метод ВС объясняет строение молекулы азота?

7.4. Тестовые задания

1. Перекрывание облаков вдоль линии соединения атомов, называется:
- π -связь
 - δ -связь
 - p-связь
 - sp-гибридизация

2. Ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму называется связь, образованная:

- парой электронов с антипараллельными спинами и принадлежащим двум атомам
- атомами, резко отличающимися друг от друга величинами электроотрицательности
- за счет электронного облака одного атома и свободной орбитали другого
- ионами, связанными друг с другом обобществленными электронами

3. Металлической связью называется связь, образованная:

- парой электронов с антипараллельными спинами и принадлежащим двум атомам
- атомами, резко отличающимися друг от друга величинами электроотрицательности

в) за счет электронного облака одного атома и свободной орбитали другого

г) ионами, связанными друг с другом обобществленными электронами

4. Ковалентная связь образуется электронами, спины которых:

а) одинаковы

б) противоположны

в) параллельны

г) равноценны

5. Полярность ковалентной связи между атомами тем выше, чем больше разница между атомами в величине _____

6. Ионной связью называется связь, образованная:

а) парой электронов с антипараллельными спинами и принадлежащим двум атомам

б) атомами, резко отличающимися друг от друга величинами электроотрицательности

в) за счет электронного облака одного атома и свободной орбитали другого

г) ионами, связанными друг с другом обобществленными электронами

7. Наиболее прочная связь в молекуле

а) O_2

б) F_2

в) N_2

г) Cl_2

8. Наиболее прочная и короткая связь в молекуле

а) H_2O

б) H_2S

в) HF

г) PH_3

9. Вещества с полярной ковалентной связью – это

а) $CaCl_2$

б) F_2

в) HF

г) CaF_2

10. Химическая связь в соединении KClO_3

- а) неполярные ковалентные
- б) полярные ковалентные
- в) преимущественно ионные
- г) ковалентные и ионные.

8. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

8.1. Теоретические сведения

Вещество может существовать в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Плазму часто называют четвертым агрегатным состоянием. Зависимость свойств вещества от агрегатного состояния указана в табл. 33.

Таблица 33

Свойства веществ в разных агрегатных состояниях

Состояние	Свойство
Газообразное	1. Способность принимать объем и форму сосуда 2. Сжимаемость 3. Быстрая диффузия (хаотичное движение молекул) 4. $E_{\text{кинетич.}} > E_{\text{потенц.}}$
Жидкое	1. Способность принимать форму той части сосуда, которую занимает вещество 2. Неспособность расширяться до заполнения сосуда 3. Незначительная сжимаемость 4. Медленная диффузия 5. Текучесть 6. $E_{\text{кинетич.}} = E_{\text{потенц.}}$
Твердое	1. Способность сохранять свойственную форму и объем 2. Незначительная сжимаемость (под давлением) 3. Очень медленная диффузия за счет колебательных движений частиц 4. Отсутствие текучести 5. $E_{\text{кинетич.}} < E_{\text{потенц.}}$

Агрегатное состояние вещества определяется силами, действующими между молекулами, расстоянием между частицами и характером их движения.

В **твердом** состоянии частицы занимают определенное положение относительно друг друга. Вещество обладает низкой сжимаемостью, механической прочностью, поскольку молекулы не имеют свободы движе-

ния, а только колебания. Молекулы, атомы или ионы, образующие твердое вещество, называют *структурными единицами*.

Твердые вещества делятся на *аморфные и кристаллические* (табл. 34). Кристаллические вещества плавятся при строго определенной температуре $T_{пл}$, аморфные – не имеют резко выраженной температуры плавления; при нагревании они размягчаются (характеризуются интервалом размягчения) и переходят в жидкое или вязкотекучее состояние рис. 18.

Таблица 34

Сравнительная характеристика аморфных и кристаллических веществ

Вещество	Характеристика
Аморфное	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ближний порядок расположения частиц 2. Изотропность физических свойств 3. Отсутствие конкретной точки плавления 4. Термодинамическая нестабильность (большой запас внутренней энергии) 5. Текучесть Примеры: янтарь, стекло, органические полимеры и др.
Кристаллическое	<ol style="list-style-type: none"> 1. Дальний порядок расположения частиц 2. Анизотропность физических свойств 3. Конкретная температура плавления 4. Термодинамическая устойчивость (малый запас внутренней энергии) 5. Есть элементы симметрии Примеры: металлы, сплавы, твердые соли, углерод (алмаз, графит) и др.

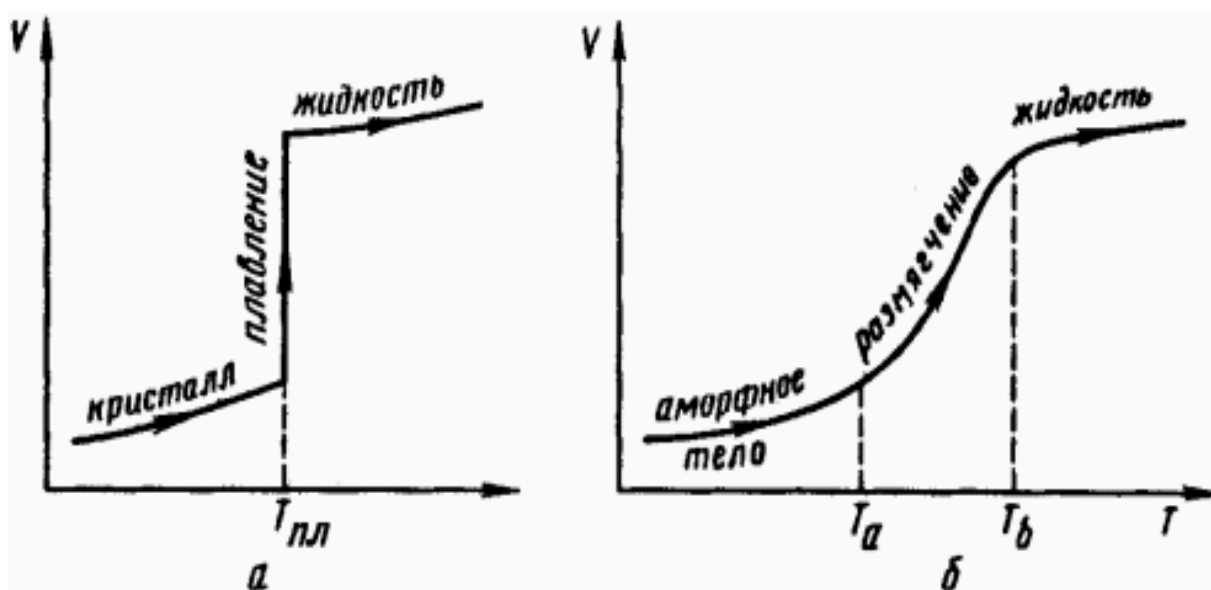


Рис. 18. Изменение объема веществ при нагревании: а – кристаллических; б – аморфных

Внутреннее строение аморфных веществ характеризуется беспорядочным расположением молекул (табл. 34). Кристаллическое состояние вещества предполагает правильное расположение в пространстве частиц, составляющих кристалл, и образованием **кристаллической (пространственной) решетки**. Основной особенностью кристаллических тел является их **анизотропия** – неодинаковость свойств (тепло-, электропроводность, механическая прочность, скорость растворения и т. д.) по разным направлениям, в то время как аморфные тела – **изотропны**.

Твердые кристаллы – трехмерные образования, характеризующиеся строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (элементарной ячейки) во всех направлениях. **Элементарная ячейка** представляет собой наименьший объем кристалла в виде параллелепипеда, повторяющегося в кристалле бесконечное число раз. Задают элементарную ячейку с помощью осей и углов (рис. 19).

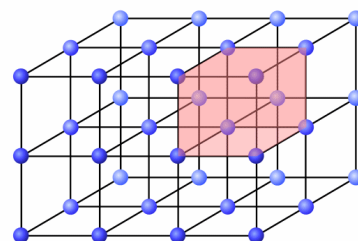


Рис. 19. Кристаллическая решетка, в которой выделена элементарная ячейка

Существуют основные параметры кристаллических решеток.

Энергия кристаллической решетки $E_{кр.}$, кДж/моль, – это энергия, которая выделяется при образовании 1 моля кристалла из микрочастиц (атомы, молекулы, ионы), находящихся в газообразном состоянии и удаленных друг от друга на расстояние, исключающее их взаимодействие.

Константа кристаллической решетки d , [А°] – наименьшее расстояние между центром двух частиц в кристалле, соединенных химической связью.

Координационное число к.ч. – число частиц, окружающих в пространстве центральную частицу, связанных с ней химической связью.

Точки, в которых размещены частицы кристалла, называются **узлами кристаллической решетки**

Несмотря на многообразие форм кристаллов, их можно строго и однозначно классифицировать. Систематизация форм кристаллов была введена русским академиком **А.В. Гадוליным** (1867), она основана на особенностях симметрии кристаллов. В соответствии с геометрической формой кристаллов возможны следующие их системы (сингонии): кубическая, тетрагональная, орторомбическая, моноклинная, триклинная, гексагональная и ромбоэдрическая (рис. 20).

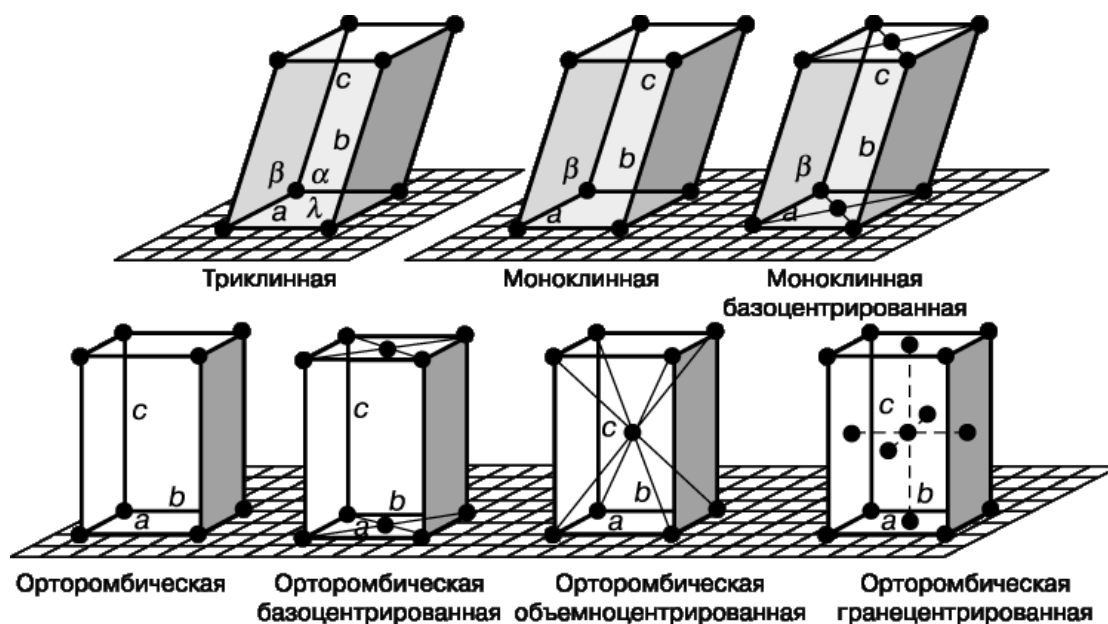


Рис. 20. Основные системы кристаллов

Одно и то же вещество может иметь различные кристаллические формы, которые отличаются по внутреннему строению, а значит, и по физико-химическим свойствам. Такое явление называется **полиморфизмом**. **Изоморфизм** – два разных по природе вещества образуют кристаллы одинаковой структуры. Такие вещества могут замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя смешанные кристаллы.

В зависимости от вида частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки и типа связей между ними кристаллы бывают четырех типов: молекулярные, атомные, ионные и металлические (рис. 21).

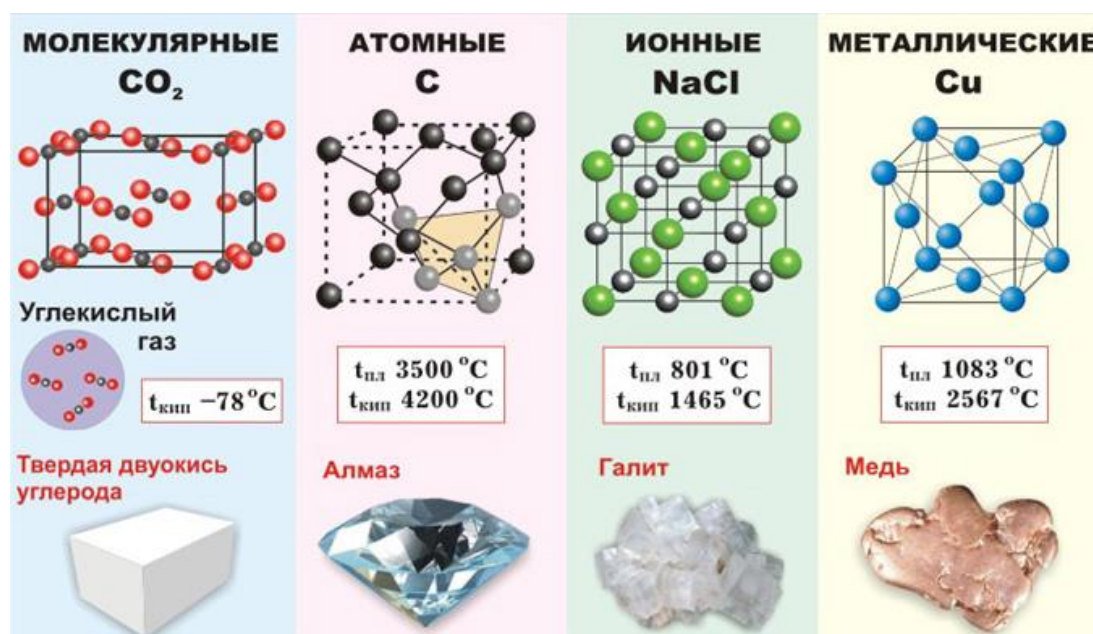


Рис. 21. Виды кристаллов

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных и неполярных) называются **молекулярными**. Молекулы в таких кристаллических решетках соединены между собой сравнительно слабыми водородными, межмолекулярными и электростатическими силами. Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления. Они малорастворимы в воде, не проводят электрический ток и обладают высокой летучестью. Примерами веществ с молекулярными решетками являются лед, твердый углекислый газ («сухой лед»), твердые галогенводороды, твердые простые вещества, образованные одно- (благородные газы), двух- (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 , N_2 , O_2), трех- (O_3), четырех- (P_4), восьми- (S_8) атомными молекулами. Большинство кристаллических органических соединений также имеют молекулярную решетку.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называют **атомными (ковалентными)**. Атомы в таких решетках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примером кристалла с атомной кристаллической решеткой может служить алмаз (рис. 21) – одна из модификаций углерода. Данный кристалл состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя соседними атомами (к.ч. = 4).

Число веществ с атомной кристаллической решеткой велико. Все они имеют высокую температуру плавления, не растворимы в жидкостях, обладают высокой прочностью, твердостью, имеют широкий диапазон электропроводимости (от изоляторов и полупроводников до электронных проводников). Атомная кристаллическая решетка характерна для элементов III и IV групп главных подгрупп (Si, Ge, B, C).

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются **ионными**. Их образуют вещества с ионной связью. Примером образования ионной кристаллической решетки может служить кристалл хлорида натрия (NaCl) (рис. 21). Вещества с ионной кристаллической решеткой обладают высокой твердостью, хрупкостью, являются тугоплавкими и малолетучими. Плавление ионных кристаллов приводит к нарушению геометрически правильной ориентации ионов относительно друг друга и ослаблению прочности связи между ними. Поэтому расплавы, растворы таких кристаллов проводят электрический ток. Вещества с ионными кристаллическими решетками легко растворяются в полярных жидкостях, являются диэлектриками. Ионные кристаллические решетки образуют многие соли, оксиды, основания.

Кристаллическая решетка, состоящая из атомов и ионов металлов, соединенных металлической связью (рис. 21), называется **металлической**.

Металлическая решетка является, как правило, весьма прочной. Этим объясняются свойственные большинству металлов твердость, малая летучесть, высокая температура плавления и кипения. Она же обу-

словливает такие характерные свойства металлов как электро- и теплопроводность, блеск, ковкость, пластичность, непрозрачность, фотоэффект. Металлической кристаллической решеткой обладают чистые металлы и сплавы.

Все известные кристаллические вещества по величине электропроводности делятся на три класса:

Проводники I рода – электропроводность 10^6 – 10^4 ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) – это вещества с металлической кристаллической решеткой, характеризующиеся наличием «переносчиков тока», свободно перемещающихся электронов (металлы, сплавы).

Диэлектрики (изоляторы) – электропроводность 10^{-10} – 10^{-12} ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) – это вещества с атомной, молекулярной и реже ионной решеткой, обладающие большой энергией связи между частицами (алмаз, слюда, органические полимеры и др.).

Полупроводники – электропроводность 10^4 – 10^{-10} ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) – это вещества с атомной или ионной кристаллической решеткой, обладающие более слабой энергией связи между частицами, чем изоляторы. С ростом температуры электропроводность у полупроводников возрастает (серое олово, бор, кремний и др.)

Различие в величине электропроводности веществ объясняет зонная теория строения твердого тела.

• Зонная теория твердого тела

Впервые зонная теория твердого тела была предложена английским физиком Ф.Х. Вильсоном в 1931 г. Она основана на квантово-механических представлениях и применима только к идеальным или почти идеальным кристаллам. Это удобная, наглядная и в то же время приближительная теория.

При образовании кристаллов из одиночных атомов происходит перекрывание атомных орбиталей близких энергий и образование молекулярных орбиталей, число которых равно общему числу перекрывающихся атомных орбиталей. С ростом числа взаимодействующих атомов в кристалле растет число разрешенных молекулярных энергетических уровней, а энергетический порог между ними уменьшается. *Образуется непрерывная энергетическая зона, в которой переход электрона с более низкого энергетического уровня на более высокий не требует больших затрат энергии.* Заполнение электронами молекулярных орбиталей, составляющих непрерывную энергетическую зону, происходит в порядке возрастания энергии, согласно принципу Паули.

Совокупность энергетических уровней, занятых валентными электронами составляет **валентную зону**. Энергетические уровни, незаполненные электронами, составляют **зону проводимости**.

В кристаллах проводников валентная зона находится в непосредственной близости от зоны проводимости и иногда перекрывается с ней. Энергетический барьер близок к нулю (рис. 22).

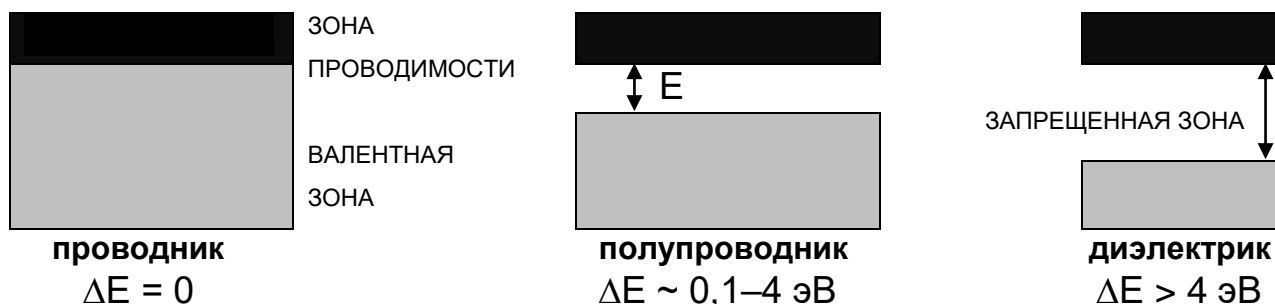


Рис. 22. Расположение энергетических зон в кристаллах

В проводнике электроны валентной зоны при их незначительном возбуждении могут легко перейти на свободные энергетические уровни зоны проводимости, что обеспечивает высокую электропроводность металлов.

У изоляторов зона проводимости отделена от валентной зоны большим энергетическим барьером ($\Delta E > 4$ эВ). Валентные электроны не могут попасть в зону проводимости даже при передаче им значительного количества энергии, так как электроны не могут свободно перемещаться по всему объему кристалла, проводимость в кристалле отсутствует.

Ширина запрещенной зоны полупроводников невелика ($\Delta E \sim 0,1\text{--}4$ эВ). При низкой температуре они проявляют свойства изоляторов. С повышением температуры энергия валентных электронов возрастает и становится достаточной для преодоления запрещенной зоны. Происходит перенос электрических зарядов, полупроводник становится проводником.

- **Собственная электропроводность (проводимость) полупроводников**

Собственной электропроводностью (проводимостью) полупроводников называется электропроводность, в которой участвует одинаковое количество электронов и дырок. При этом оба типа носителей образуется вследствие перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Данный процесс описывается следующим образом.

При температуре, близкой к температуре абсолютного нуля, все уровни в валентной зоне полупроводника заполнены полностью, а в зоне проводимости пусты. В этих условиях кристалл обладает свойствами диэлектрика.

С повышением температуры (получения кванта энергии) электроны приобретают дополнительную энергию, и часть электронов покидает ва-

лентную зону, переходит в зону проводимости. Процесс образования свободных электронов называется *генерацией электронов*.

В валентной зоне на его месте остается *вакансия* – так называемая положительно заряженная дырка. При наложении электрического поля электроны, перешедшие в зону проводимости, и дырки в валентной зоне приобретают дополнительные скорости и участвуют в образовании электрического тока в кристалле.

Электропроводность в полупроводнике осуществляется как электронами, прошедшими в зону проводимости, так и дырками в валентной зоне, т. е. имеет место *электронная* (n-типа) и *дырочная* (p-типа) проводимость.

Для каждого полупроводника собственная проводимость наступает при различных температурах, которые тем выше, чем больше величина запрещенной зоны (рис. 23). Ширина запрещенной зоны зависит от прочности связи и структурных особенностей кристаллической решетки. К полупроводникам с узкой запрещенной зоной относятся серое олово, черный фосфор, теллур. Перенос электронов в зону проводимости у них наблюдается уже за счет тепловой энергии. К полупроводникам с широкой запрещенной зоной относятся висмут и кремний. Для осуществления в них проводимости требуется мощный тепловой импульс, а для алмаза – γ -излучение.

Известно 13 кристаллических модификаций простых веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами. Они находятся в главных подгруппах III–VII групп ПСЭ. К типичным *собственным* полупроводникам относятся В, S, Si, Ge, Sn_(серое), P, As, Sb, Se и т. д. В кристаллах простых веществ этих элементов ковалентный или близкий к нему характер химической связи

Собственной электронной электропроводностью могут обладать кристаллы, которые не содержат чужеродных атомов и нарушений кристаллической решетки, в противном случае, имела бы место генерация свободных носителей в зону проводимости, без обязательного образования пары электрон–дырка, т. е. речь, идет об идеальных кристаллах.

В реальных условиях встречаются кристаллы с примесями и дефектами кристаллической решетки. Более того, такие кристаллы и представляют практический интерес.

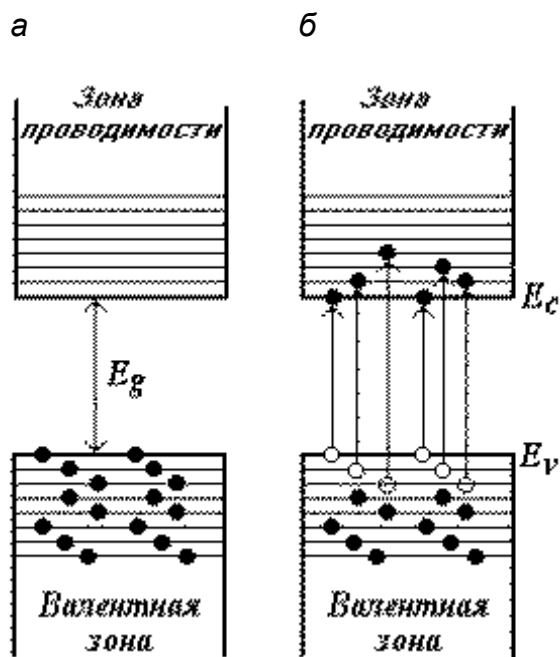


Рис. 23. Заполнение электронов в собственном полупроводнике: а – при $T = 0\text{ K}$; б – переходы электронов при повышении температуры

• Электропроводность примесных полупроводников

Наличие в полупроводниковом кристалле примесных атомов приводит к нарушению стехиометрического состава, нарушению кристаллической решетки и появлению дополнительных квантовых уровней в зонной структуре кристалла. Эти уровни, образованные донорной примесью, называются *донорными*, акцепторной примесью – *акцепторными*. Они располагаются обычно в запрещенной зоне на расстояниях в несколько десятых или сотых электрон-вольта от нижнего края зоны проводимости для донорной примеси (рис. 24, в) и соответственно от верхнего края валентной зоны для акцепторной примеси (рис. 25, в).

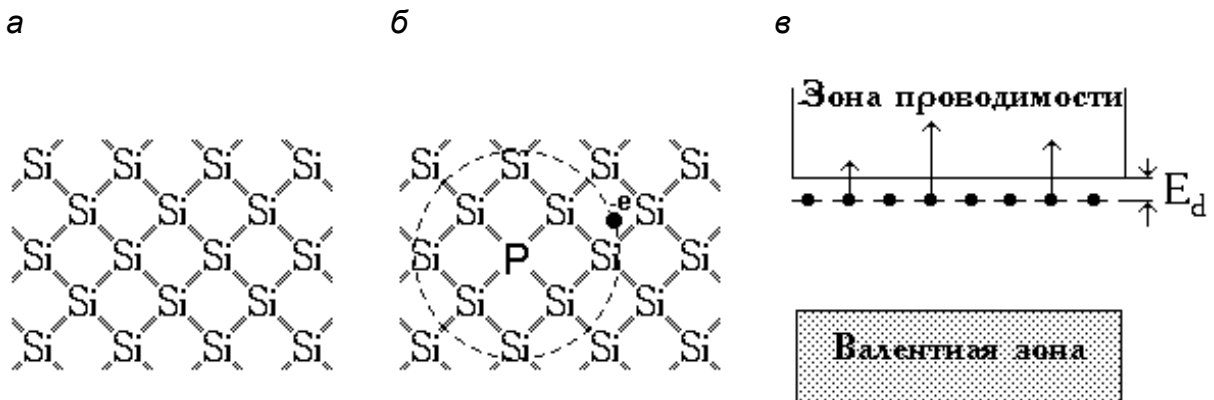


Рис. 24. Схема проводимости в донорном полупроводнике: а – ковалентные связи в чистом полупроводнике кремния; б – примесный атом фосфора; в – зонная структура донорного полупроводника

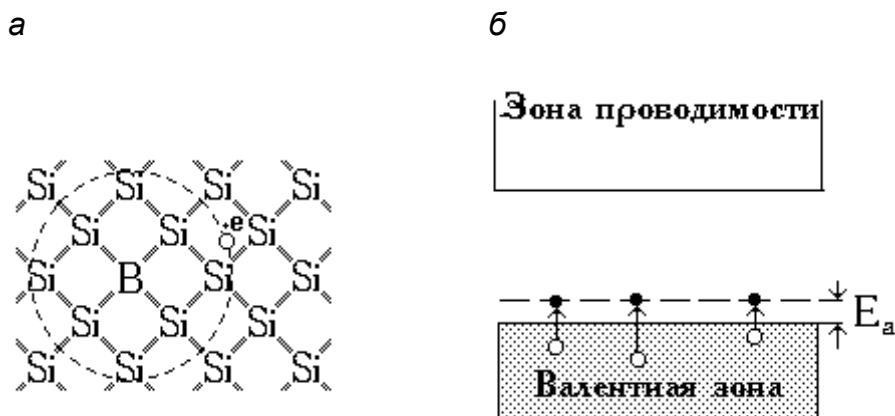


Рис. 25. Схема проводимости в акцепторном полупроводнике: а – ковалентные связи в чистом полупроводнике кремния (примесный атом бора); б – зонная структура акцепторного полупроводника

Например: усиление *проводимости n-типа* происходит введением примесных *доноров*. Примеси в кристаллах, атомы которых способны отдавать электроны, усиливая электронную проводимость, называются *донорами*.

В кристалле Si с 4 электронами на внешнем уровне один из атомов замещен атомом P, на внешнем энергетическом уровне которого находится пять валентных электронов, четыре из которых образуют ковалентные связи с соседними атомами Si, а один электрон находится на свободной орбитали у атома фосфора (рис. 24). При передаче кристаллу Si небольшой энергии (4,4 кДж/моль) этот электрон легко отщепляется от примесного атома P и проникает из валентной зоны через запрещенную зону в зону проводимости, т. е. служит переносчиком электрического тока. В целом же кристалл Si остается электронейтральным.

По отношению к Si *примесными донорами будут* p-элементы пятой группы.

Усиление *примесной проводимости p-типа* происходит (рис. 25) введением примесных акцепторов. Примеси в кристаллах полупроводников, атомы которых способны усиливать в них дырочную проводимость, называются *акцепторами*.

В кристалле Si с 4 электронами на внешнем уровне один из атомов замещен на атом В, на внешнем энергетическом уровне которого находится только три электрона. При образовании четырех ковалентных связей с атомами Si образуется дефицит одного электрона в каждом узле кристаллической решетки, содержащей атом В. При передаче такому кристаллу небольшой энергии, атом В захватывает электрон с соседней ковалентной связи, превращаясь в отрицательно заряженный ион. На месте захваченного электрона образуется дырка. Если поместить кристалл в электрическое поле, то дырка становится носителем заряда, а электрическая нейтральность атома сохраняется.

По отношению к Si *примесными акцепторами будут* p-элементы третьей группы, а также Zn, Fe, Mn.

Таким образом, варьируя природой и концентрациями примесей в полупроводниках, можно получить заданную электрическую проводимость и тип проводимости

Дефекты в реальных кристаллах могут возникать не только в результате примесей атомов других элементов, но и теплового движения частиц, формирующих кристалл. При этом атомы, молекулы или ионы покидают свои места в узлах кристаллической решетки и переходят или в междоузлия или на поверхность кристалла, оставляя в решетке незаполненный узел – вакансию.

Точечные дефекты в ионных кристаллах существенно влияют на их проводимость. Под действием электрического поля ближайший к вакансии ион переходит на ее место, а в точке прежнего местоположения со-

здается новая вакансия, занимаемая в свою очередь соседними ионами. Подобные «перескоки» ионов реализуются с большой частотой, обеспечивая *ионную проводимость* кристалла

8.2. Примеры решения задач

Пример 1. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердого простого вещества, образованного элементом с порядковым номером 22?

Решение. По ПСЭ Д.И. Менделеева определяем элемент с данным порядковым номером и составляем его электронную формулу.

Титан ${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Титан является d-элементом, на внешнем уровне содержит два электрона. Является типичным металлом. В кристалле титана между атомами, имеющими на внешнем валентном уровне два электрона, возникает металлическая связь. Энергия кристаллической решетки ниже энергии решетки ковалентных кристаллов, но значительно выше, чем у молекулярных кристаллов. Кристалл титана обладает высокой электро- и теплопроводностью, способен деформироваться без разрушения, обладает характерным металлическим блеском, имеет высокую механическую прочность и температуру плавления.

Пример 2. Чем отличается структура кристалла CaF_2 от структуры кристаллов Ca и F_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет, а их свойства?

Решение. Электронная формула: ${}_{20}\text{Ca } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Ca – типичный металл, s-элемент, имеет на внешнем энергетическом уровне два валентных электрона. Образует металлическую кристаллическую структуру с выраженным металлическим типом связи. Обладает металлическим блеском, электро- и теплопроводностью, пластичен.

Электронная формула: ${}_{9}\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$, F_2 – типичный неметалл, p-элемент, на внешнем энергетическом уровне имеет только один неспаренный электрон, что недостаточно для образования прочных ковалентных кристаллов. Атомы фтора связаны ковалентной связью в двухатомные молекулы, которые образуют молекулярный кристалл за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Он непрочен, легко возгоняется, обладает низкой температурой плавления, изолятор.

При образовании кристалла CaF_2 между атомами Ca и F образуется ионная связь, поскольку разница в электроотрицательности между ними достаточно велика $\Delta\text{ОЭО} = 3,3$ (табл. 29). Это приводит к образованию ионного кристалла. Вещество растворимо в полярных растворителях. При обычных температурах является изолятором, при повышении тем-

пературы усиливаются точечные дефекты кристалла (за счет теплового движения ионы покидают узлы кристаллической решетки и переходят в междоузлия или на поверхность кристалла). Когда кристалл попадает в электрическое поле, наблюдается направленное перемещение ионов к вакансии, образованные ушедшим ионом. Тем самым обеспечивается ионная проводимость кристалла CaF_2 .

Пример 3. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла Si. Как изменятся эти свойства при наличии примеси Bi?

Решение. Записываем электронную формулу кремния: ${}_{14}\text{Si } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Кремний является p-элементом, типичным неметаллом.

При возбуждении один 3s-электрон переходит на 3p-подуровень (на свободную 3p-орбиталь). У атома кремния появляется четыре неспаренных электрона. При образовании кристалла образуются четыре молекулярных орбитали. 2/3 молекулярных орбитали занимают валентные электроны (по два электрона на каждой молекулярной орбитали), образуя валентную зону. Свободные молекулярные орбитали образуют зону проводимости. Данные молекулярные орбитали обладают более высоким уровнем энергии. При передаче кристаллу Si энергии (теплового облучения), часть валентных электронов распаривается, покидает валентную зону, переходит в зону проводимости. На их месте образуется дырка. Когда кристалл Si помещают в электрическое поле, к аноду наблюдается дрейф электронов, к катоду.

Таким образом, кристалл Si – полупроводник, обладающий собственной электронно-дырочной проводимостью.

Если в кристалле Si присутствуют примеси атомов Bi, электронная формула которого (${}_{83}\text{Bi } 5d^{10}6s^2 6p^3$), на внешнем энергетическом уровне находятся пять электронов.

В узле кристалла Si, где находится атом Bi, появляется свободный электрон, не связанный ковалентной связью с четырьмя соседними атомами кремния. При передаче такому кристаллу небольшой энергии, этот электрон легко отщепляется от примесного атома и переходит из валентной зоны в зону проводимости, усиливая электронную проводимость кристалла кремния.

Примесные атомы висмута являются донорами. Происходит усиление примесной проводимости n-типа.

8.3. Индивидуальные задания

Задание. Ответьте на вопрос и решите задачу своего варианта (табл. 35).

Варианты контрольного задания

Вариант	Условия
1	1. Чем характеризуется внутреннее строение кристаллов?
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 10, 37? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?
2	1. В чем заключается явление анизотропии, характерное для кристаллов?
	2. Чем отличается структура кристалла CH_4 от структуры кристаллов H_2 и $C_{алмаз}$? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
3	1. Какой тип кристаллической решетки имеет самое твердое природное вещество?
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла $C_{алмаз}$. Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Sb и Al ?
4	1. Укажите химические связи в каждом из следующих кристаллов: аргон, кремний.
	2. Чем отличается структура кристалла $MgCl_2$ от структуры кристаллов Mg и Cl_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
5	1. Назовите типы кристаллических решеток. Чем характеризуется каждый тип?
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 14, 19? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?
6	1. Какие физические свойства характерны для веществ с ионной кристаллической решеткой?
	2. Чем отличается структура кристалла CuJ_2 от структуры кристаллов Cu и J_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
7	1. Какие физические свойства характерны для веществ с молекулярной кристаллической решеткой?
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 32, 36? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?
8	1. Охарактеризуйте основные параметры кристаллической решетки.
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла $Sb_{(m)}$. Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Sn и Te ?
9	1. Какие виды агрегатного состояния веществ существуют? Охарактеризуйте их свойства.
	2. Чем отличается структура кристалла $BaCl_2$ от структуры кристаллов Ba и Cl_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

Вариант	Условия
10	1. Как делятся вещества по величине электропроводности? Дайте им характеристику.
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 11, 33? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?
11	1. Охарактеризуйте свойства газообразных веществ.
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла $Ge_{(m)}$. Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Ga и As ?
12	1. Что такое собственная проводимость полупроводников?
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 18, 30? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?
13	1. Охарактеризуйте свойства твердого тела.
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла $B_{(т)}$. Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Zn и Ge ?
14	1. Охарактеризуйте свойства жидкости.
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 1, 3? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?
15	1. Дайте характеристику аморфным и кристаллическим веществам. В чем их сходство и отличие?
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла $As_{(т)}$. Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Pb и Se ?
16	1. Чем объясняется различие в электропроводности твердых тел?
	2. Чем отличается структура кристалла $NaCl$ от структуры кристаллов Na и Cl_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
17	1. Охарактеризуйте зонную теорию строения твердого вещества.
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 7, 53? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?
18	1. Какие вещества являются собственными полупроводниками. Приведите примеры.
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла $S_{(m)}$. Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Bi и Cl ?
19	1. Охарактеризуйте понятие: «дефект» кристалла.
	2. Чем отличается структура кристалла H_2S от структуры кристаллов H_2 и S ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
20	1. Как появляются точечные дефекты в ионных кристаллах?
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 40, 2? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?

Вариант	Условия
21	1. Охарактеризуйте понятие: «электронно-дырочная проводимость (n-p) типа».
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла Se(т). Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Sb и J?
22	1. Дайте объяснение усилению дырочной проводимости в кристаллах. 2. Чем отличается структура кристалла SiF от структуры кристаллов Si и F ₂ ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
23	1. Как появляется дополнительная ионная проводимость в кристаллах?
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла Snсерое. Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Tl и P?
24	1. Укажите химические связи в каждом из следующих кристаллов: вода, хлорид кальция.
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 21, 28? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?
25	1. Дайте объяснение усилению примесной проводимости n-типа в кристаллах.
	2. Чем отличается структура кристалла LiN ₃ от структуры кристаллов Li и N ₂ ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
26	1. Какие физические свойства характерны для веществ с атомной кристаллической решеткой?
	2. Чем отличается структура кристалла Zn ₃ As ₂ от структуры кристаллов As и Zn? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
27	1. Какие физические свойства характерны для веществ с металлической кристаллической решеткой?
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла Te(т). Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси Br и N?
28	1. Укажите химические связи в каждом из следующих кристаллов: йод, графит, алюминий и серная кислота.
	2. Охарактеризуйте полупроводниковые свойства кристалла Bi _(m) . Как изменятся эти свойства, если кристалл содержит примеси C и Po?
29	1. Дайте объяснение усилению электронной проводимости в кристаллах.
	2. Чем отличается структура кристалла SiF ₄ от структуры кристаллов Si и F ₂ ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?
30	1. Дайте объяснение усилению примесной проводимости p-типа в кристаллах.
	2. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 6, 82? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?

8.4. Тестовые задания

1. Молекулярная кристаллическая решетка характерна для кристалла:

- а) $\text{NiCl}_{2(\text{к})}$
- б) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$
- в) $\text{Si}_{(\text{к})}$
- г) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$

2. Атомная кристаллическая решетка характерна для кристалла:

- а) $\text{NiCl}_{2(\text{к})}$
- б) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$
- в) $\text{Si}_{(\text{к})}$
- г) $\text{Na}_{(\text{к})}$

3. Основными признаками, отличающими агрегатные состояния веществ, являются:

- а) размеры частиц и их строение
- б) заряд частиц и их внутренняя энергия
- в) вид атомов, образующих молекулы и ионы
- г) соотношение кинетической и потенциальной энергий частиц и расстояние между ними

4. Свойства веществ с ионной кристаллической решеткой:

- а) легкоплавкое, летучее, имеет запах
- б) твердое, тугоплавкое, растворимое в воде
- в) твердое, тугоплавкое, не растворимое в воде, проводит электрический ток
- г) твердое, легкоплавкое, растворимое в воде

5. Свойства веществ с атомной кристаллической решеткой:

- а) легкоплавкое, летучее, имеет запах
- б) твердое, тугоплавкое, растворимое в воде
- в) твердое, тугоплавкое, не растворимое в воде, проводит электрический ток
- г) твердое, легкоплавкое, растворимое в воде

6. Свойства веществ с металлической кристаллической решеткой:

- а) легкоплавкое, летучее, имеет запах
- б) твердое, тугоплавкое, растворимое в воде
- в) твердое, тугоплавкое, не растворимое в воде, проводит электрический ток
- г) твердое, легкоплавкое, растворимое в воде

7. Вещества с металлической кристаллической решеткой – это

- а) Sc, Hg, Tb, Re;
- б) Sm, Hf, Te, Rh;
- в) Sn, Ho, Ti, Rn;
- г) Se, He, Tl, Ru.

8. Установите соответствие между кристаллической решеткой и веществом:

Кристаллическая решетка	Вещество
а) металлическая	1) фторид калия
б) молекулярная	2) сера
в) ионная	3) алмаз
г) атомная (ковалентная)	4) аргон
	5) вольфрам

9. Веществами молекулярного строения являются:

- а) NaCl_T , N_2CO_{3T} , графит
- б) HCl_T , S_8 , P_4
- в) CuCl_{2T} алмаз, графит
- г) Al, Cu, SiO_2

ВАЖНЕЙШИЕ КИСЛОТЫ И СОЛИ

Формула	Название	
	кислоты	соли
$HAIO_2$	метаалюминиевая	метаалюминат
$HAsO_3$	метамышьяковая	метаарсенат
H_3AsO_4	ортомышьяковая	ортоарсенат
$HAsO_2$	метамышьяковистая	метаарсенит
H_3AsO_3	ортомышьяковистая	ортоарсенит
$HAuCl_4$	тетрахлорауратоводород	тетрахлораурат
HBO_2	метаборная	метаборат
H_3BO_3	ортоборная	ортоборат
$H_2B_4O_7$	четыреборная	тетраборат
BF_4	тетрафторборная	тетрафторборат
HBr	бромоводород	бромид
$HOBr$	бромноватистая	гипобромит
$HBrO_3$	бромноватая	бромат
$HBrO_4$	пербромная	пербромат
$HBrO_2$	бромистая	бромит
$HCOOH$	муравьиная	формиат
CH_3COOH	уксусная	ацетат
HCN	циановодород (синильная)	цианид
H_2CO_3	угольная	карбонат
$H_2C_2O_4$	щавелевая	оксалат
HCl	хлороводород (соляная)	хлорид
$HOCl$	хлорноватистая	гипохлорит
$HClO_2$	хлористая	хлорит
$HClO_3$	хлорноватая	хлорат
$HClO_4$	хлорная	перхлорат
$HCrO_2$	метахромистая	метахромит
H_2CrO_4	хромовая	хромат
$H_2Cr_2O_7$	двуххромовая	дихромат
HI	йодоводород	йодид
HOI	йодноватистая	гипойодит
HO_2	йодистая	йодит

Окончание прил. 1

Формула	Название	
	кислоты	соли
HIO_3	йодноватая	йодат
HIO_4	йодная	перйодат
$HMnO_4$	марганцовая	перманганат
H_2MnO_4	марганцовистая	манганат
H_2MoO_4	молибденовая	молибдат
HN_3	азидоводород (азотистоводородная)	азид
HNO_2	азотистая	нитрит
HNO_3	азотная	нитрат
HPO_3	метафосфорная	метафосфат
H_3PO_4	ортофосфорная	ортофосфат
$H_4P_2O_7$	двуфосфорная (пирофосфорная)	дифосфат (пирофосфат)
H_3PO_3	фосфористая (фосфоновая)	фосфит
H_3PO_2	фосфорноватистая (фосфиновая)	гипофосфит
$H_2P_2O_6$	гипофосфорная (дифосфорная)	гипофосфат
H_2PtCl_4	тетрахлорплатиновая	тетрахлорплатинат
H_2PtCl_6	гексахлорплатиновая	гексахлорплатинат
H_2S	сероводород	сульфид
$HSCN$	родановодород	роданид
H_2SO_3	сернистая	сульфит
H_2SO_4	серная	сульфат
$H_2S_2O_3$	тиосерная (серноватистая)	тиосульфат
$H_2S_2O_7$	двусерная (пиросерная)	дисульфат (пиросульфат)
$H_2S_2O_8$	пероксодвусерная (надсерная)	пероксодисульфат (персульфат)
H_2Se	селеноводород	селенид
H_2SeO_3	селенистая	селенит
H_2SeO_4	селеновая	селенат
H_2SiO_3	кремниевая	силикат
H_2SiF_6	гексафторкремниевая	гексафторсиликат
HVO_3	ванадиевая	ванадат
H_2WO_4	вольфрамовая	вольфрамат
HF	фтороводород (плавиковая)	фторид

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/ моль	ΔS_{298}^0 , Дж / моль · К	ΔG_{298}^0 , кДж/ моль
$Ag_{(к)}$	0	42,7	0
$AgCl_{(к)}$	-125,5	96,1	-109,7
$Ag_2O_{(к)}$	-32,2	121,7	-10,8
$Al_{(к)}$	0	28,33	0
$Al_2O_3_{(к)}$	-1675,69	50,92	-1582,27
$Al(OH)_3_{(к)}$	-1276,1	83,8	-1157,0
$AlH_{(г)}$	248,95	187,75	193,0
$Ba_{(г)}$	0	64,9	0
$BaO_{(к)}$	-553,6	70,3	-528,0
$Ba(OH)_2_{(к)}$	-946,1	103,8	-886,2
$BaSO_4_{(к)}$	-1465,0	132,2	-1458,8
$BaCO_3_{(к)}$	-1211,0	112,1	-1244,41
$BaSiO_3_{(к)}$	-1590,1	109,6	-1525,9
$Br_{2(г)}$	0	245,3	0
$Br_{2(ж)}$	0	152,3	0
$C_{(алмаз)}$	0	2,4	0
$C_{(графит)}$	0	5,7	0
$CCl_4_{(ж)}$	-135,4	214,4	-64,6
$CH_4_{(г)}$	-74,9	186,2	-50,8
$C_2H_2_{(г)}$	226,8	200,8	209,2
$C_2H_4_{(г)}$	52,3	219,4	68,1
$C_2H_6_{(г)}$	-89,7	229,5	-32,9
$C_6H_6_{(ж)}$	82,9	269,2	129,7
$C_2H_5OH_{(ж)}$	-277,6	160,7	-174,8
$C_6H_{12}O_6_{(к)}$	-1273,0	-	-919,5

Продолжение прил. 2

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж / моль	ΔS_{298}^0 , Дж / моль · К	ΔG_{298}^0 , кДж / моль
$CO_{(г)}$	-110,5	197,5	-137,1
$CO_{2(г)}$	-393,5	213,7	-394,4
$Ca_{(к)}$	0	41,63	0
$CaC_{2(к)}$	-62,7	70,22	-67,72
$Ca(HCO_3)_{2(ж)}$	-1925,22	129,91	-1725,82
$CaCO_{3(к)}$	-1207,0	88,7	-1127,7
$CaF_{2(к)}$	-1214,6	68,9	-1161,9
$Ca_3N_{2(к)}$	-431,8	105	-368,6
$CaO_{(к)}$	-635,5	39,7	-604,2
$Ca(OH)_{2(к)}$	-986,6	76,1	-896,8
$CaSO_{4(к)}$	-1422,33	108,26	-1310,51
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O_{(к)}$	-1431,32	106,59	-1319,04
$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(к)}$	-1760,62	183,92	-1563,74
$CaSiO_{3(к)}$	-1585,55	81,93	-1609,92
$Ca_3(PO_4)_{2(к)}$	-4122,31	240,77	-3886,15
$Ga_{(к)}$	0	41,1	0
$Ga_2O_{(г)}$	-95,25	284,44	-180,02
$GaO_{(г)}$	146,8	213,71	82,51
$Ga_2O_{3(к)}$	-1091,0	84,94	-1116,31
$GaH_{(г)}$	214,3	199,67	154,8
$GaF_{2(г)}$	-534,45	279,39	-617,71
$GaF_{3(к)}$	-1175,0	96,0	-941,4
$GaCl_{2(г)}$	-241,24	300,91	-330,91
$GaCl_{3(к)}$	-524,7	133,4	-492,8
$Cl_{2(г)}$	0	222,9	0
$Cl_2O_{(г)}$	76,6	266,2	94,2

Продолжение прил. 2

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж / моль	ΔS_{298}^0 , Дж / моль · К	ΔG_{298}^0 , кДж / моль
$ClO_{2(z)}$	105,0	257,0	122,3
$Cl_2O_{7(ж)}$	251,0	–	–
$Cr_2O_{3(к)}$	–1440,6	81,2	–1050,0
$Cr(OH)_{3(к)}$	–987,4	80,5	–900,9
$Cu_{(к)}$	0	33,3	0
$CuO_{(к)}$	–162,0	42,6	–129,9
$Cu(OH)_{2(к)}$	–444,0	70,2	–359,8
$(CH_3)_2CO_{(z)}$	–216,19	294,65	–151,73
$Fe_{(к)}$	0	27,15	0
$FeO_{(к)}$	–264,8	60,8	–244,3
$Fe_2O_{3(к)}$	–822,2	87,4	–740,3
$Fe_3O_{4(к)}$	–1117,1	146,2	–1014,2
$FeCl_{3(к)}$	–401,8	119,4	–302,0
$Fe(OH)_{3(к)}$	–841,0	96,6	–6946
$F_{2(z)}$	0	202,9	0
$H_{2(z)}$	0	130,52	0
$HBr_{2(z)}$	–36,3	198,6	–53,3
$HCN_{(z)}$	135,0	113,1	125,5
$HCl_{(z)}$	–91,8	186,8	–94,79
$HF_{(z)}$	–270,7	178,7	–272,8
$HI_{(z)}$	26,6	206,5	1,8
$HN_{3(ж)}$	294,0	328,0	238,8
$H_2O_{(z)}$	–241,8	188,7	–228,6
$H_2O_{(ж)}$	–285,8	70,1	–237,3
$H_2S_{(z)}$	–21,0	205,7	–33,8
$H_2SO_{4(ж)}$	–813,99	156,90	–690,14

Продолжение прил. 2

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж / моль	ΔS_{298}^0 , Дж / моль · К	ΔG_{298}^0 , кДж / моль
$Hg(CNO)_{2(к)}$	-118,33	177,11	-27,75
$Hg_{(ж)}$	0	76,1	0
$I_{2(к)}$	0	116,7	0
$I_{2(г)}$	0	260,6	0
$InH_{(г)}$	214,7	207,55	152,85
$K_{(к)}$	0	64,3	0
$KCl_{(к)}$	-435,9	82,6	-408,0
$KClO_{3(к)}$	-391,2	143,0	-289,9
$KOH_{(к)}$	-424,7	59,4	-380,2
$Li_{(к)}$	0	28,0	0
$Mg_{(к)}$	0	32,5	0
$MgCl_{2(к)}$	-641,1	89,9	-591,6
$Mg_3N_{2(к)}$	-461,1	87,9	-400,9
$MgO_{(к)}$	-601,8	26,9	-569,6
$Mg(OH)_{2(к)}$	-924,66	63,18	-833,75
$MgSO_{4(к)}$	-1287,42	91,55	-1173,25
$N_{2(г)}$	0	191,5	0
$NH_{3(г)}$	-46,2	192,6	-16,7
$NH_4NO_{2(к)}$	-256	-	-
$NH_4Br_{(к)}$	-270,1	112,8	-174,7
$NH_4NO_{3(к)}$	-365,4	151	-183,8
$N_2O_{(г)}$	82,0	219,9	104,1
$NO_{(г)}$	90,3	210,6	86,6
$N_2O_{3(г)}$	83,3	307,0	140,5
$NO_{2(г)}$	33,5	240,2	51,5
$N_2O_{4(г)}$	9,6	303,8	98,4

Продолжение прил. 2

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж / моль	ΔS_{298}^0 , Дж / моль · К	ΔG_{298}^0 , кДж / моль
$NH_4Cl_{(к)}$	-315,39	94,5	-204,0
$N_2O_{5(к)}$	-42,7	178	114,1
$Na_{(к)}$	0	51,4	0
$NaOH_{(к)}$	-426,3	64,2	-380,7
$Ni_{(к)}$	0	29,8	0
$NiO_{(к)}$	-239,7	38,0	-211,6
$O_{2(г)}$	0	205,0	0
$O_{3(г)}$	0	238,8	0
$OF_{2(г)}$	25,1	247,0	42,5
$P_{(белый)}$	0	44,3	0
$P_{(красный)}$	0	22,8	0
$P_2O_3_{(к)}$	-820	173,5	-
$P_2O_5_{(к)}$	-1492	114,5	-1348,8
$Pb_{(к)}$	0	64,9	0
$PbO_{(к)}$	-219,3	66,1	-189,1
$PbO_{2(к)}$	-276,6	74,9	-218,3
$PCl_3_{(г)}$	-287,02	311,71	-267,98
$PCl_5_{(г)}$	-374,89	364,47	-305,10
$S_{(ромб.)}$	0	31,8	0
$SO_{2(г)}$	-296,9	248,1	-300,2
$SO_{3(г)}$	-395,8	256,7	-371,2
$Si_{(к)}$	0	18,7	0
$SiCl_4_{(ж)}$	-687,8	239,7	-
$SiH_4_{(г)}$	34,7	204,6	57,2
$SiO_2_{(к)}$	-910,9	41,8	-856,7
$SnO_{(к)}$	-286,0	56,5	-256,9

Окончание прил. 2

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж / моль	ΔS_{298}^0 , Дж / моль · К	ΔG_{298}^0 , кДж / моль
$SnO_{2(к)}$	-580,8	52,3	-519,3
$SrCO_{3(к)}$	-1227,0	97,2	-1255,97
$Ti_{(к)}$	0	30,6	0
$TiCl_{4(ж)}$	-804,2	252,4	-737,4
$TiO_{2(к)}$	-943,9	50,3	-888,6
$TiH_{(г)}$	204,62	215,1	140,52
$WO_{3(к)}$	-842,7	75,9	-763,9
$Zn_{(к)}$	0	41,6	0
$ZnO_{(к)}$	-350,6	43,6	-320,7

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Ионы	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Hg^+	Hg^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Bi^{3+}	Cr^{2+}	Ni^{2+}	
OH^-					–	–	–		М	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F^-						Н	М	М	Н	Н	М	М		Н	Н	М				Н			
Cl^-					Н	Н							–	М					–	–			
Br^-					Н	Н								М						–			
I^-					Н	Н	Н						М	Н	–		–			–			
NO_3^-													–										
S^{2-}					Н	Н	Н		М		Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–	Н	Н	Н	
SO_3^{2-}					Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	–	–	–	Н	–	Н	
SO_4^{2-}					М	М		Н	М					Н									
CO_3^{2-}	М				М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	–	Н	
SiO_3^{2-}	Н	–			Н	–	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	
PO_4^{3-}					Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
$HCOO^-$						М																	
CH_3COO^-						М												М					
$C_{17}H_{35}COO^-$	Н				Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Обозначения: м – малорастворимые; н – нерастворимые; – – не существуют; – растворимые

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	H 1 Водород 1,008								He 2 Гелий 4,00		
2	Li 3 Литий 6,94	Be 4 Бериллий 9,01	B 5 Бор 10,81	C 6 Углерод 12,01	N 7 Азот 14,1	O 8 Кислород 16,00	F 9 Фтор 19,00	Ne 10 Неон 20,18			
3	Na 11 Натрий 22,99	Mg 12 Магний 24,31	Al 13 Алюминий 26,98	Si 14 Кремний 28,09	P 15 Фосфор 30,97	S 16 Сера 32,06	Cl 17 Хлор 35,45	Ar 18 Аргон 39,95			
4	K 19 Калий 39,10	Ca 20 Кальций 40,08	21 Sc Скандий 44,96	22 Ti Титан 47,90	23 V Ванадий 50,94	24 Cr Хром 52,00	25 Mn Марганец 54,94	26 Fe Железо 55,85	27 Co Кобальт 58,93	28 Ni Никель 58,70	
	29 Cu Медь 63,54	30 Zn Цинк 65,37	Ga 31 Галлий 69,72	Ge 32 Германий 72,61	As 33 Мышьяк 74,92	Se 34 Селен 78,96	Br 35 Бром 79,90	Kr 36 Криптон 83,80			
5	Rb 37 Рубидий 85,47	Sr 38 Стронций 87,62	39 Y Иттрий 88,90	40 Zr Цирконий 91,22	41 Nb Ниобий 92,91	42 Mo Молибден 95,94	43 Tc Технеций 99	44 Ru Рутений 101,07	45 Rh Родий 102,91	46 Pd Палладий 106,42	
	47 Ag Серебро 107,9	48 Cd Кадмий 112,41	In 49 Индий 114,82	Sn 50 Олово 118,71	Sb 51 Сурьма 121,76	Te 52 Теллур 127,60	J 53 Йод 126,90	Xe 54 Ксенон 131,30			
6	CS 55 Цезий 132,9	Ba 56 Барий 137,33	57 * La Лантан 138,90	72 Hf Гафний 178,49	73 Ta Тантал 180,94	74 W Вольфрам 183,84	75 Re Рений 186,20	76 Os Осьмий 190,23	77 Ir Иридий 192,22	78 Pt Платина 195,08	
	79 Au Золото 197,0	80 Hg Ртуть 200,59	Tl 1 Таллий 204,38	Pb 82 Свинец 207,2	Bi 83 Висмут 208,98	Po 84 Полоний 210	At 85 Астат 210	Rn 86 Радон 222,02			
7	Fr 87 Франций 223	Ra 88 Радий 226,03	89 ** Ac Актиний 227,03	104 Rf Резерфордий 261,11	105 Db Дубний 262,11	106 Sg Сиборгий 263,12	107 Bh Борий 262,12	108 Hs Хассий 265	109 Mt Мейтнерий 266	110 Ds Дарв 271	
	111 Rg 272	112 Uub 285	Uut 113 284	Uuq 114 289	Uup 115 288	Uuh 116 292	Uus 117 310?	Uuo 118 314?			

*Ланта ноиды	Ce 58 Церий 140,12	Pr 59 Празео- дим 40,9	Nd 60 Неодим 144,24	Pm 61 Прометий 145	Sm 62 Самарий 150,4	Eu 63 Европий 151,96	Gd 64 Гадолиний 157,9	Tb 65 Тербий 158,92	Dy 66 Диспро- зий 162,5	Ho 67 Гольмий 164,93	Er 68 Эрбий 167,26	Tm 69 Тулий 168,93	Yb 70 Иттербий 173,04	Lu 71 Лютеций 174,97
**Акти ноиды	Th 90 Торий 232,04	Pa 91 Протакти- ний 231	U 92 Уран 238,03	Np 93 Нептуний 237	Pu 94 Плутоний 244	Am 95 Америций 243	Cm 96 Кюрий 247	Bk 97 Берклий 247	Cf 98 Калифор- ний 251	Es 99 Эйнштей- ний 254	Fm 100 Фермий 257	Md 101 Менделе- вий 258	No 102 Нобелий 259	Lr 103 Лоурен- сий 260

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия [Текст] / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2001. – 743 с.
2. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] : учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – М. : Интеграл-Пресс, 2002. – 240 с.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия [Текст] : учебник для вузов / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 2000. – 650 с.
4. Коровин, Н. В. Общая химия [Текст] : учеб. для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000. – 558 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983. – 200 с.
6. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 280 с.
7. Общая химия в формулах, определениях, схемах [Текст] : учебное пособие / И. Е. Шиманович [и др.] ; отв. ред. В. Ф. Тикавой. – Минск : Універсітэце, 1996. – 120 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст] : справ. издание. В 4 т. ; отв. ред. В. П. Глушко. – М. : Наука, 1981. – Т. 3. – 540 с.
9. Турова, Н. Я. Справочные таблицы по неорганической химии [Текст] / Н. Я. Турова ; под. ред. Н. С. Тамм. – Л. : Химия, 1976. – 315 с.
10. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] : учебное пособие ; под. ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2003. – 255 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ.	
ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	4
1.1. Теоретические сведения.....	4
1.2. Генетические ряды.	
Генетическая связь между классами неорганических веществ.....	9
1.3. Номенклатура неорганических соединений.....	10
1.4. Примеры решения задач.....	18
1.5. Индивидуальные задания	19
1.6. Тестовые задания.....	21
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	24
2.1. Теоретические сведения.....	24
2.2. Примеры решения задач.....	29
2.3. Индивидуальные задания	31
2.4. Тестовые задания.....	34
3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.	
НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	36
3.1. Теоретические сведения.....	36
3.2. Примеры решения задач.....	41
3.3. Индивидуальные задания	45
3.4. Тестовые задания.....	46
4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.	
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	47
4.1. Теоретические сведения.....	47
4.2. Примеры решения задач.....	51
4.3. Индивидуальные задания	52
4.4. Тестовые задания.....	53
4.5. Теоретические сведения.....	55
4.6. Тестовые задания.....	60
5. СТРОЕНИЕ АТОМА	61
5.1. Теоретические сведения.....	61
5.2. Примеры решения задач.....	66
5.3. Индивидуальные задания	68
5.4. Тестовые задания.....	71
6. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН.	
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	73
6.1. Теоретические сведения.....	73
6.2. Зависимость кислотно-основных свойств оксидов от положения элемента в периодической системе и его степени окисления.....	78

6.3. Характер изменения свойств оснований в зависимости от положения металла в периодической системе и его степени окисления.....	78
6.4. Зависимость силы кислот от положения элемента в периодической системе и его степени окисления	78
6.5. Примеры решения задач.....	79
6.6. Индивидуальные задания	82
6.7. Тестовые задания.....	84
7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	86
7.1. Теоретические сведения.....	86
7.2. Примеры решения задач.....	96
7.3. Индивидуальные задания	98
7.4. Тестовые задания.....	101
8. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА	103
8.1. Теоретические сведения.....	103
8.2. Примеры решения задач.....	113
8.3. Индивидуальные задания	115
8.4. Тестовые задания.....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Название важнейших кислот и солей.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Термодинамические свойства веществ	123
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Растворимость кислот, солей и оснований в воде ...	129
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева .	130
РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	131

Учебное издание

Муромцева Елена Владимировна
Дрюцкая Светлана Михайловна

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Редактор *Г.Ф. Иванова*
Технический редактор *С.С. Заикина*

План 2010 г. Поз. 9.28. Подписано в печать 24.03.2010.
Усл. печ. л. 7,9. Зак. 68. Тираж 300 экз. Цена 79 руб.

Издательство ДВГУПС
680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47.