

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

Ю. Г. Базарнова И. А. Панкина

ХИМИЯ

Пособие для поступающих в СПбПУ



ПОЛИТЕХ-ПРЕСС

Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

Санкт-Петербург

2019

ББК 24я73

Б17

Базарнова Ю. Г. Химия : пособие для поступающих в СПбПУ / Ю. Г. Базарнова, И. А. Панкина. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. – 130 с.

Пособие по химии составлено в соответствии с программой средней школы.

В пособии рассмотрены основные разделы неорганической и органической химии, позволяющие закрепить и углубить знания поступающих в технические высшие учебные заведения по фундаментальным основам химии. Пособие содержит вопросы для самопроверки, позволяющие осуществлять самоконтроль изученного материала.

Издание осуществлено приемной комиссией
Санкт-Петербургского политехнического университета.

Компьютерный набор и верстка: *И. А. Панкина*

ISBN 978-5-7422-6565-8

© Базарнова Ю. Г., Панкина И. А., 2019
© Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого, 2019

Пособие предназначено для абитуриентов, поступающих в СПбПУ. Цель данного пособия – помочь абитуриентам при подготовке к вступительным испытаниям по химии, особенно по тем разделам курса химии, которые вызывают особенные затруднения у учащихся. Знание данных разделов определяет уровень подготовки абитуриентов по предмету. Студенты, обучающиеся на первом курсе по дисциплинам химического модуля, должны обладать знаниями теоретических основ химии. Для усвоения материалов дисциплин модуля «Химия» в учебном плане 1 и 2 курсов необходимо закрепление и углубление школьных знаний абитуриентов по фундаментальным основам химии для облегчения освоения учебных материалов, особенно, в области химических реакций и явлений, номенклатуры химических соединений, теории окислительно-восстановительных процессов, расчетов и вычислений, связанных с применением основных законов химии, равновесными процессами в растворах электролитов.

Пособие состоит из шести разделов. Отличительными особенностями данного пособия являются полнота и системность изложения основных разделов, изучаемых студентами на первом курсе обучения в СПбПУ, разнообразие представленных примеров, наличие вопросов для самопроверки, которые позволят развивать навыки самостоятельной работы и осуществлять самоконтроль изученного материала.

Для облегчения восприятия наиболее важных терминов и определений, формулировок правил и законов используется их выделение по тексту пособия. Некоторые дополнительные и справочные материалы, в том числе, молекулярные массы неорганических соединений, электрохимический ряд напряжений металлов, таблица растворимости и др., вынесены в приложения.

Пособие рекомендовано для самостоятельной подготовки абитуриентов к вступительным экзаменам в СПбПУ и Политехнической олимпиаде по химии, а также для изучения предмета «химия» на подготовительных курсах.

Раздел 1. **ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ**

Современная химия представляет собой систему научных дисциплин: общей, неорганической, аналитической, органической, физической, коллоидной химии.

Основой химической науки являются атомно-молекулярное учение, закон сохранения материи, периодический закон, теория химической связи и учение о химическом процессе.

Как всякая наука, химия изучает некоторую часть явлений окружающего мира. Химия играет значительную роль в научно-техническом прогрессе. Нет ни одной отрасли промышленности, не связанной в той или иной мере с применением химии.

1.1 Основные понятия

Химия – наука о свойствах вещества и его превращениях, которая включает в себя законы и принципы, описывающие эти превращения, а также представления и теории, позволяющие дать им объяснение.

Атомно-молекулярное учение заключается в следующем:

1. Все вещества состоят из молекул.
2. Молекулы состоят из атомов.
3. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении; между ними существуют силы притяжения и отталкивания.

Рассмотрим следующие определения:

Вещество – вид материи, которая обладает массой покоя. Состоит из элементарных частиц: электронов, протонов, нейтронов, мезонов и др. Химия изучает главным образом вещество, организованное в атомы, молекулы, ионы и радикалы. Такие вещества принято подразделять на простые и сложные (химические соединения). *Простые вещества* образованы атомами одного химического элемента и потому являются формой его существования в свободном состоянии, например, сера, железо, озон, алмаз. *Сложные вещества* образованы разными элементами и могут иметь состав постоянный (стехиометрические соединения

или *дальтони́ды*) или меняющийся в некоторых пределах (нестехиометрические соединения или *бертолли́ды*).

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы различных веществ отличаются друг от друга массой, размерами, составом, строением и химическими свойствами.

Атом – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Химические свойства атома определяются его строением. Различным элементам соответствуют различные атомы, обозначаемые символом данного элемента (Ag, Fe, Mg).

Химический элемент – это вид атомов, характеризующийся определенными зарядами ядер и строением электронных оболочек. В настоящее время известно 118 элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Атомы существуют в свободном состоянии, в соединениях с атомами того же или других элементов, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется его строением. Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

Ионы (от греч. *ion* – идущий) – одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд. Положительные ионы называют *катионами* (от греч. *kation*, буквально идущий вниз), отрицательные – *анионами* (от греч. *anion*, буквально идущий вверх). В свободном состоянии существуют в газовой фазе (в плазме).

Валентность (от лат. *valentia* – сила), способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи.

Реакции химические (от лат. *re-* – приставка, означающая обратное действие, и *actio* – действие), превращения одних ве-

ществ (исходных соединений) в другие (продукты реакции) при неизменяемости ядер атомов.

Исходные вещества иногда называют реагентами, однако чаще (особенно в органической химии) термин "реагент" используют по отношению к одному, наиболее активному исходному соединению, определяющему направление химической реакции.

Химическая формула – это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложены в 1814 г. Й. Берцелиусом) и индексов (индекс - цифра, стоящая справа внизу от символа. Обозначает число атомов в молекуле). Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком отношении соединены между собой в молекуле.

Аллотропия – явление образования химическим элементом нескольких простых веществ, различающихся по строению и свойствам.

Международная единица атомных масс равна $1/12$ массы изотопа ^{12}C – основного изотопа природного углерода.

$$1 \text{ а.е.м} = 1/12 \cdot m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Относительная атомная масса (A_r) – безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента (с учетом процентного содержания изотопов в природе) к $1/12$ массы атома ^{12}C .

Средняя абсолютная масса атома (m) равна относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.

$$A_r(\text{Mg}) = 24,312$$

$$m(\text{Mg}) = 24,312 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,037 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса (M_r) – безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех элементов с учетом индексов.

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.

Число атомов и молекул в обычных образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения – моль.

Количество вещества, моль. Означает определенное число структурных элементов (молекул, атомов, ионов). Обозначается n , измеряется в моль.

Моль – количество вещества, содержащее столько же частиц, сколько содержится атомов в 12 г углерода.

Число Авогадро (N_A). Количество частиц в 1 моль любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$. (Постоянная Авогадро имеет размерность – моль⁻¹).

Молярная масса показывает массу 1 моля вещества (обозначается M).

$$M = m / \nu$$

Молярная масса вещества равна отношению массы вещества (m) к соответствующему количеству вещества (ν). Она имеет размерность г/моль, кг/моль.

1.2 Основные законы

Закон сохранения массы вещества

Раздел химии, в котором рассматривают массовые и объемные отношения между реагирующими веществами, называют *стехиометрией*. В переводе с греческого это слово имеет смысл «составная часть» и «измеряю».

К основным законам стехиометрии относятся законы: сохранения массы веществ, постоянства состава, эквивалентов, кратных отношений, объемных отношений, закон Авогадро. Все они выведены эмпирическим путем.

М. В. Ломоносов сначала высказал теоретически (1748 г.), а затем экспериментально обосновал (1756 г.) закон сохранения массы веществ.

Масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Позже, в 1789 г., французский химик А. Лавуазье, изучив некоторые реакции окисления металлов, пришел к тем же выво-

дам, что и Ломоносов, и независимо от него сформулировал этот закон.

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка (т.е. химическое превращение – это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получаются молекулы продуктов реакции). Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также изменяться не должна. Под массой понимали величину, характеризующую количество материи. Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Он является основой количественного химического анализа.

Закон постоянства состава

Этот закон впервые сформулировал Ж. Пруст (1808 г.): *Все индивидуальные химические вещества имеют постоянный качественный и количественный состав и определенное химическое строение, независимо от способа получения.*

Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях.

Пример.

CuS - сульфид меди.

$$m(\text{Cu}) : m(\text{S}) = \text{Ar}(\text{Cu}) : \text{Ar}(\text{S}) = 64 : 32 = 2 : 1$$

Чтобы получить сульфид меди (CuS) необходимо смешать порошки меди и серы в массовых отношениях 2 : 1.

Если взятые количества исходных веществ не соответствуют их соотношению в химической формуле соединения, одно из них останется в избытке.

Например, если взять 3 г меди и 1 г серы, то после реакции останется 1 г меди, который не вступил в химическую реакцию. Вещества немолекулярного строения не обладают строго постоянным составом.

Их состав зависит от условий получения.

Закон Авогадро

Для объяснения простых соотношений между объемами реагирующих газов итальянский ученый Амедео Авогадро высказал гипотезу, которая впоследствии была подтверждена опытными данными, а потому стала называться законом Авогадро.

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Закон справедлив только для газообразных веществ. Из закона Авогадро вытекают два следствия.

1. *Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы.*

2. *При нормальных условиях ($0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$, $1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Этот объем называют молярным объемом газа (V_m).*

Очевидно, что молярный объем есть отношение объема вещества (V) к количеству этого вещества (n):

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

Вопросы для самопроверки:

1. Как называется наименьшая частица химического элемента?
2. Как называется наименьшая частица вещества?
3. Как называется закон, который открыли Ломоносов и Лавуазье?
4. Как формулируется закон сохранения массы веществ?
5. Чем объясняется сохранение массы веществ в химических реакциях?
6. Что такое молярная масса? Рассчитайте молярную массу для следующих веществ: NaOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, K_3PO_4 .
7. Как формулируется закон Авогадро?
8. Как формулируются следствия из закона Авогадро?
9. Чему равен молярный объем любого газа при н.у.?
10. Что такое «нормальные условия»?

Раздел 2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При изучении темы об основных классах неорганических соединений необходимы знания понятий валентности и степени окисления. Составление эмпирических формул и образование названий сложных веществ основано на знании и правильном использовании понятия степень окисления элемента.

2.1 Понятие валентности и степени окисления

Под **валентностью** понимают число химических связей, посредством которых атомы связаны друг с другом в молекулы.

С точки зрения теории ковалентной связи валентность определяется числом общих электронных пар, с помощью которых атомы объединены друг с другом в молекулы.

В простейших случаях валентность атома определяется числом неспаренных электронов на внешних и предвнешних уровнях, способных к образованию общих электронных пар. Валентность не имеет знака. За единицу валентности принята валентность атома водорода (H). Если элементы не образуют соединений с водородом, то их валентность определяется по кислороду, валентность которого во всех химических соединениях равна 2. Валентность атома элемента можно определить и по отношению к другим элементам с известной валентностью.

Если рассмотреть положение элементов в периодической системе, то у элементов главных подгрупп максимальная валентность по кислороду равна номеру группы, а по водороду (при наличии соединений элемента с водородом) равна разности: 8 минус номер группы.

Например:

SO_3 – оксид серы (VI) – валентность серы равна 6;

H_2S – сероводород – валентность серы равна 2 ($8 - 6 = 2$).

Под валентностью “по кислороду” понимают валентность, которую проявляет элемент в соединениях с кислородом или другими электроотрицательными элементами.

Под валентностью “по водороду” понимают валентность, которую проявляет элемент в соединениях с водородом или металлами.

Степень окисления – это условный заряд атома элемента в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что в целом молекула электронейтральна и состоит из ионов.

Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение.

Степень окисления атомов элементов определяют, используя простые правила:

1. Водород в большинстве соединений проявляет степень окисления +1, за исключением гидридов металлов, где H^{-1} (NaH, CaH₂).

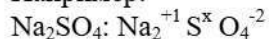
2. Кислород преимущественно во всех соединениях имеет степень окисления –2, за исключением пероксидов, где O^{-1} , а также соединений со фтором, где O^{+2} в соединении OF₂.

3. Степени окисления атомов элементов, находящихся в элементарном состоянии, а также в молекулах простых веществ равны нулю.

Например: Fe⁰; H₂⁰; Cl₂⁰.

4. В сложных ионных соединениях степень окисления элемента рассчитывают, исходя из предположения, что в целом соединение нейтрально и приписывают при этом разумные степени окисления ионам других элементов данного соединения.

Например:



Степень окисления «Na» равна +1,

Степень окисления «O» равна –2,

Сумма всех степеней окисления равна нулю.

$$(+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0, \text{ отсюда } x = +6$$



$$+1 + x + (-2) \cdot 4 = 0, \text{ отсюда } x = +7$$

Степень окисления часто совпадает по величине с валентностью элемента, но не всегда. Например:

Молекула азота N_2 , $N \equiv N$: валентность азота равна 3, а степень окисления азота равна 0;

Пероксид водорода H_2O_2 , $H-O-O-H$: валентность кислорода равна 2, а степень окисления кислорода равна -1 ;

В молекуле воды H_2O , $H-O-H$: валентность кислорода равна 2, кислород образует две связи; степень окисления кислорода равна -2 . Таким образом, в молекуле H_2O валентность и степень окисления кислорода совпадают по величине.

2.2 Классы неорганических соединений

В настоящее время известно более 100 тысяч неорганических веществ. Все неорганические вещества можно разделить на классы. Каждый класс объединяет вещества, сходные по составу и по свойствам.

Важнейшими классами сложных неорганических веществ являются оксиды, основания, кислоты, амфотерные гидроксиды, соли.

Основания и кислородсодержащие кислоты часто рассматриваются как гидраты оксидов и объединяются в единый класс гидроксидов, имеющих основной или кислотный характер.



2.2.1 Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.



Оксиды делят на солеобразующие оксиды и несолеобразующие. *Солеобразующим* оксидам, как видно из названия, соответствуют соли, которые образуются при взаимодействии этих оксидов с кислотами или щелочами.

Несолеобразующие оксиды (например, N_2O , NO , CO , SiO) не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями, и поэтому не образуют солей.

В свою очередь солеобразующие оксиды по составу и химическим свойствам делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Номенклатура оксидов

Название оксидов производят от названия элемента, образующего оксид, с указанием в круглых скобках его степени окисления, если она переменная.

Li_2O – оксид лития

CaO – оксид кальция

FeO – оксид железа (II)
 Fe_2O_3 – оксид железа (III).
 CO – оксид углерода (II)
 CO_2 – оксид углерода (IV).

Высшая степень окисления элемента соответствует номеру группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Кислотные оксиды иногда называют ангидридами соответствующих кислот:

CO_2 – угольный ангидрид $\rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
 SO_2 – сернистый ангидрид $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
 SO_3 – серный ангидрид $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$.

В некоторых случаях используют тривиальные названия оксидов:

CaO – негашеная известь; MgO – магнезия; Fe_3O_4 – магнитный железняк.

Графические формулы оксидов

Графические формулы отображают условную связь между атомами в молекулах. Каждая единица валентности изображается черточкой. Количество черточек у каждого элемента соответствует его валентности.

Al_2O_3	CO_2	P_2O_5

Основные оксиды

Основными оксидами называются сложные вещества, состоящие из атомов металла и кислорода.

Примеры: Li_2O , Na_2O , CaO , BaO , CuO , MgO , FeO и т.д.

Основным оксидам соответствуют основания.

Например: $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH}$; $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$; $\text{MgO} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$.

Химические свойства основных оксидов

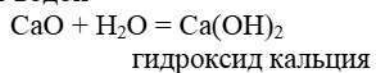
Основные оксиды взаимодействуют	→ с H ₂ O → основание
	→ с кислотами → соль + H ₂ O
	→ с кислотными оксидами → соль.

С водой взаимодействуют только оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, и при этом образуются соответствующие им растворимые основания.

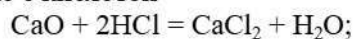
Примеры

1. Свойства оксида кальция (CaO)

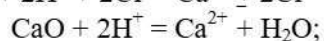
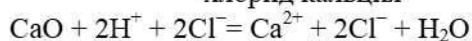
- взаимодействие с водой



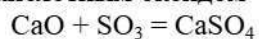
- взаимодействие с кислотой



хлорид кальция



- взаимодействие с кислотным оксидом

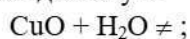


сульфат кальция

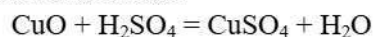
Кислотному оксиду соответствует серная кислота H₂SO₄, поэтому образуется ее соль CaSO₄.

2. Свойства оксида меди (II), CuO

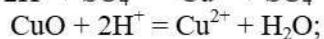
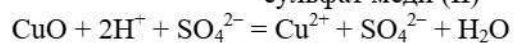
- с водой CuO не взаимодействует



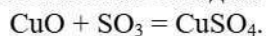
- взаимодействие с кислотой



сульфат меди (II)



- взаимодействие с кислотным оксидом



сульфат кальция

Кислотные оксиды

Кислотные оксиды – сложные вещества, состоящие из элементов неметалла и кислорода; им соответствуют кислоты:

CO ₂	H ₂ CO ₃ угольная кислота
N ₂ O ₅	HNO ₃ азотная кислота
SO ₂	H ₂ SO ₃ сернистая кислота
SO ₃	H ₂ SO ₄ серная кислота

Иногда одному оксиду соответствуют несколько кислот. Например:

P ₂ O ₅	HPO ₃ – метафосфорная
	H ₃ PO ₄ – ортофосфорная
	H ₄ P ₂ O ₇ – дифосфорная

Химические свойства кислотных оксидов

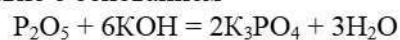
Кислотные оксиды взаимодействуют	→ с H ₂ O → кислота
	→ с основаниями → соль + H ₂ O
	→ с основными оксидами → соль

Свойства оксида фосфора (V) – P₂O₅

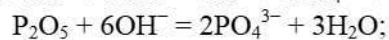
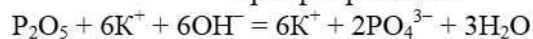
- взаимодействие с водой



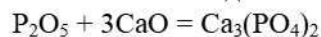
- взаимодействие с основанием



ортофосфат калия



- взаимодействие с основным оксидом



ортофосфат кальция.

Амфотерные оксиды

Амфотерные оксиды – сложные вещества, состоящие из атомов элемента кислорода и амфотерного элемента (полуметалла).

Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды. Амфотерные оксиды нерастворимы в воде. Соответствующие им гидроксиды получают косвенным путем, вытеснением из солей.

Амфотерные оксиды проявляют свойства как основных, так и кислотных оксидов. Они могут взаимодействовать как с кислотой, так и с основанием; как с кислотным, так и с основным оксидами.

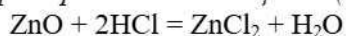
Рассмотрим некоторые амфотерные оксиды, расположив их по группам в соответствии с валентностью амфотерного элемента.

BeO	Al ₂ O ₃	MnO ₂
ZnO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂
GeO	Cr ₂ O ₃	SnO ₂
SnO	As ₂ O ₃	PbO ₂
PbO	Sb ₂ O ₃	

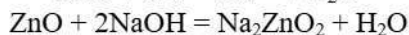
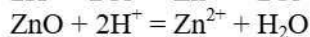
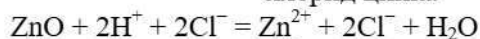
Доказать амфотерность – значит написать уравнения реакций с кислотой и с основанием, с кислотным и с основным оксидами.

Примеры

1. Доказать амфотерность оксида цинка (ZnO).



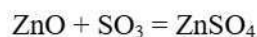
хлорид цинка



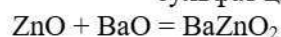
метацинкат натрия

ZnO соответствует $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow$ в кислотной форме H_2ZnO_2 .

Взаимодействие с оксидами:



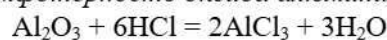
сульфат цинка



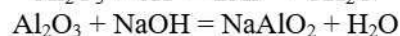
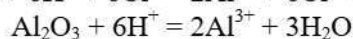
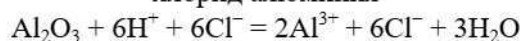
цинкат бария

Все остальные амфотерные оксиды со степенью окисления амфотерного элемента равной +2 реагируют с кислотой, основанием и оксидами аналогично.

2. Доказать амфотерность оксида алюминия (Al_2O_3).



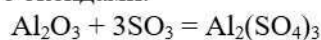
хлорид алюминия



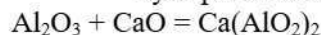
метаалюминат натрия

Al_2O_3 – соответствует $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ в кислотной форме H_3AlO_3 – ортоалюминиевая кислота. $\text{H}_3\text{AlO}_3 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAlO}_2$ – метаалюминиевая кислота

Взаимодействие с оксидами:



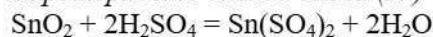
сульфат алюминия



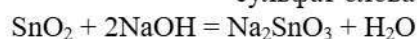
метаалюминат кальция

Амфотерные оксиды других элементов со степенью окисления равной +3 ведут себя аналогично.

3. Доказать амфотерность оксида олова (IV) – SnO_2

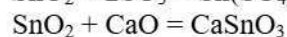
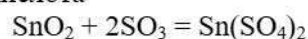


сульфат олова (IV)



метастаннат натрия

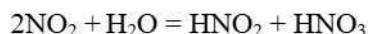
SnO_2 – соответствует $\text{Sn}(\text{OH})_4 \rightarrow$ в кислотной форме H_4SnO_4 – ортооловянная кислота. $\text{H}_4\text{SnO}_4 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3$ – метаоловянная кислота



Смешанные оксиды

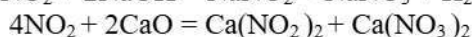
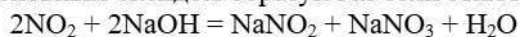
1) Смешанные ангидриды. Это разновидность кислотных оксидов, которым соответствуют две кислоты с различной степенью окисления центрального элемента. Например: $\text{NO}_2, \text{ClO}_2$.

При взаимодействии таких оксидов с водой образуется две кислоты:



Такие реакции относятся к реакциям диспропорционирования (окислительно-восстановительным).

При взаимодействии смешанных кислотных оксидов с основанием и с основным оксидом образуются соли этих кислот.



2) Смешанные (двойные оксиды) можно представить как смесь двух оксидов одного и того же элемента с различной степенью окисления. Например:

Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) – оксид железа (II, III)

Pb_2O_3 ($\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) – оксид свинца (II, IV)

Pb_3O_4 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) – оксид свинца (II, IV).

При взаимодействии таких оксидов с кислотами и кислотными оксидами образуются две соли.



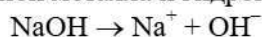
($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)



Двойные оксиды Pb_2O_3 и Pb_3O_4 обладают амфотерностью.

2.2.2 Основания

Основаниями называются электролиты, диссоциирующие в водном растворе на катион металла и гидроксид-ион (OH^-):



Свойства оснований определяются наличием в их растворах ионов OH^- , которые определяют щелочную реакцию.

Номенклатура оснований

Основания называются гидроксидами соответствующих металлов с указанием степени окисления, если она переменная.

NaOH – гидроксид натрия

Ca(OH)₂ – гидроксид кальция

NH₄OH – гидроксид аммония (ион NH₄⁺ - аммоний)

Fe(OH)₂ – гидроксид железа (II)

Fe(OH)₃ – гидроксид железа (III)

Сильные основания (щелочи) могут иметь собственные названия:

NaOH – едкий натр

KOH – едкое кали

Ca(OH)₂ – гашеная известь

Графические формулы

Гидроксильные группы (OH) присоединяются к металлу через кислород. Число черточек соответствует валентности элемента.

NaOH : Na – O – H

Mg(OH)₂ : H – O – Mg – O – H

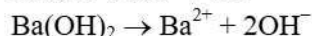
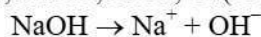
Классификация оснований

Основания					
по числу гидроксогрупп		по степени электролитической диссоциации		по растворимости	
Одно-кислотные: KOH NaOH NH ₄ OH и др.	Много-кислотные: Cu(OH) ₂ Fe(OH) ₂ Ba(OH) ₂ и др.	Сильные: $\alpha_{\text{ист}}=100\%$ гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов: NaOH, KOH Ba(OH) ₂ и др.	Слабые: $\alpha_{\text{ист}}<3\%$ NH ₄ OH и все основания, кроме щелочей	Растворимые щелочи и NH ₄ OH	Нерастворимые: все основания, кроме щелочей: Cu(OH) ₂ Fe(OH) ₃ и др.

α - степень диссоциации, отношение числа продиссоциировавших молекул к общему числу растворенных молекул ($\alpha = n/N$).

Сильные основания относятся к сильным электролитам и в водном растворе диссоциируют полностью, $\alpha_{\text{ист}} = 100\%$, $\alpha_{\text{каж}} > 30\%$ (см. сильные электролиты). К сильным основаниям относятся гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов:

LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ и др.

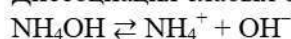


Сильные основания – растворимые соединения.

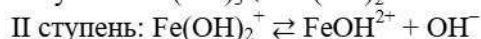
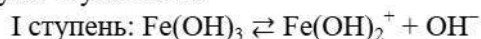
Слабые основания – это слабые электролиты и в водном растворе диссоциируют незначительно, $\alpha < 3\%$. Между ионами и непродиссоциировавшими молекулами устанавливается динамическое равновесие.

К слабым основаниям относятся гидроксиды d-элементов (элементов побочных подгрупп), амфотерные гидроксиды, а также NH₄OH и Mg(OH)₂, т.е. все гидроксиды, кроме гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Наиболее важные слабые основания, рассматриваемые в данном курсе химии: Cu(OH)₂, Be(OH)₂, Mg(OH)₂, Zn(OH)₂, Al(OH)₃, Sn(OH)₂, Pb(OH)₂, Cr(OH)₃, Mn(OH)₂, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Ni(OH)₂, NH₄OH.

Диссоциация слабых оснований:



Если слабые основания многокислотные (содержат несколько гидроксильных групп), то в водном растворе они диссоциируют ступенчато:



Слабые основания – это малорастворимые соединения, за исключением гидроксида аммония (NH₄OH).

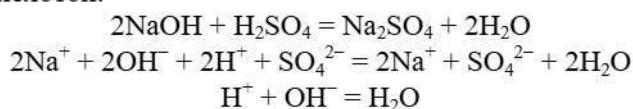
Химические свойства оснований

Основания взаимодействуют	→ с кислотой → соль + H ₂ O
	→ с кислотным оксидом → соль + H ₂ O
	→ с солью → соль + основание
	→ щелочи с амфотерными металлами → соль + H ₂ ↑
	→ нерастворимые разлагаются при нагревании

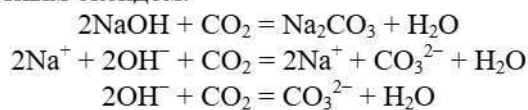
Примеры

Свойства сильных оснований (на примере NaOH).

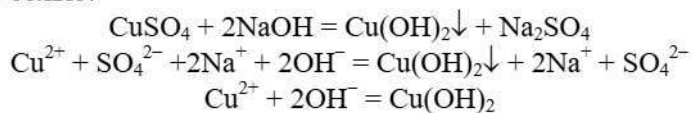
- с кислотой:



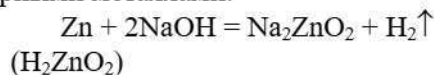
- с кислотным оксидом:



- с солью:

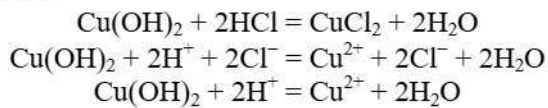


- с амфотерными металлами:

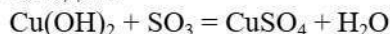


Свойства слабых оснований (на примере Cu(OH)₂).

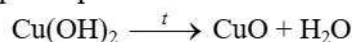
- с кислотой:



- с кислотным оксидом:



- разложение при нагревании:



2.2.3 Кислоты

Кислотами называются электролиты, которые в водном растворе диссоциируют на катион водорода и кислотный остаток.



Все свойства кислот обусловлены наличием в их растворах ионов H^+ , которые определяют кислый характер среды.

Классификация кислот

1. По основности:

- одноосновные: HCl , HNO_3 , CH_3COOH и др.;

- многоосновные: H_2SO_4 , H_2S , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и др.

2. По содержанию кислорода:

- кислородсодержащие: H_2CO_3 , H_2SO_3 , HClO_4 и др.;

- бескислородные: H_2S , HF , HCl и др.

3. По способности к электролитической диссоциации:

- сильные: HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 и др.;

- слабые: H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_2S и др.

4. По окислительно-восстановительным свойствам:

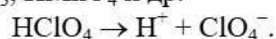
- кислоты-окислители по центральному элементу – HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$;

- кислоты-восстановители: H_2S , HI ;

- кислоты, обладающие окислительно-восстановительной амфотерностью: H_2SO_3 , HNO_2 . (См. тему “Окислительно-восстановительные реакции”).

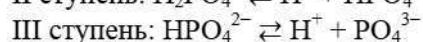
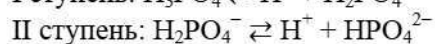
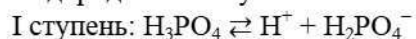
По степени диссоциации (α) кислоты делятся на сильные и слабые. Сильные кислоты – это сильные электролиты, в водном растворе полностью диссоциирующие на ион H^+ и кислотный остаток. $\alpha_{\text{ист.}}=100\%$, $\alpha_{\text{каж.}}>30\%$.

К ним относятся: HClO_4 , HClO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HMnO_4 и др.



Слабые кислоты – это слабые электролиты, частично диссоциирующие в водном растворе ($\alpha < 3\%$). Между ионами в растворе и непродиссоциировавшими молекулами устанавливается динамическое равновесие. К ним относятся: H_2CO_3 , HCN , HSCN , CH_3COOH , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_2S , HClO , HClO_2 ; H_2SO_3 , HF , H_3PO_4 , H_3AsO_4 и др.

Если кислота многоосновная, то она диссоциирует ступенчато, количество ступеней диссоциации определяется числом ионов водорода в молекуле кислоты.



Номенклатура кислот

Названия бескислородных кислот образуются от названия элемента (или группы элементов), соединенных в кислоте с протонами, с добавлением слова «водородная»: HCl – хлороводородная кислота, H_2S – сероводородная кислота. Некоторые кислоты имеют тривиальные названия: HF – плавиковая кислота, HCl – соляная кислота.

Названия кислородсодержащих кислот образуются от наименования центрального элемента с добавлением суффиксов “н”, если степень окисления элемента высшая, и “ист”, если она низшая: H_2SO_4 – серная кислота, H_2SO_3 – сернистая кислота.

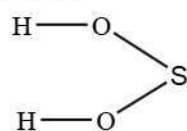
Если формулы двух кислот с одним и тем же центральным элементом с одинаковой степенью окисления отличаются друг от друга на одну или несколько молекул воды, то кислота с меньшим числом ионов водорода называется мета-кислотой, а с большим числом ионов водорода – орто-кислотой: HPO_3 – мета-фосфорная кислота, H_3PO_4 ($\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – ортофосфорная кислота.

Графические формулы кислот

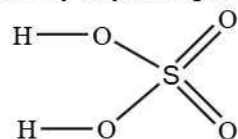
1. Сначала определяют степень окисления (с.о.) центрального элемента, исходя из того, что атом водорода имеет с.о. +1, атом кислорода – с.о. (-2), а молекула в целом электронейтральна, т.е. алгебраическая сумма всех отрицательных и положительных зарядов равна нулю.

$$\text{H}_2\text{S}^x\text{O}_4 \text{ сумма } 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0; x = +6$$

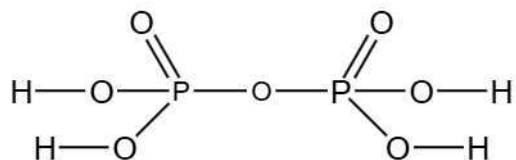
2. Изображают символ центрального элемента и к нему с помощью черточек присоединяют через атомы кислорода столько OH^- групп, какова основность кислоты.



3. Оставшиеся атомы кислорода присоединяют к центральному атому двумя черточками (с.о. -2).



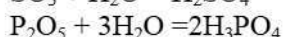
Если число атомов центрального элемента 2 и более, то они между собой соединяются через кислород, а группы OH поровну делятся между несколькими атомами центрального элемента: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.



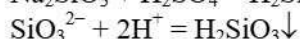
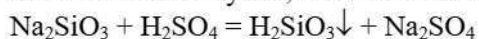
Проверяют, чтобы к атому каждого элемента присоединилось столько черточек, какова его валентность, считая, что она совпадает со степенью окисления. Свободных черточек не должно оставаться.

Получение кислот

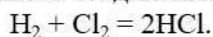
Большинство кислородсодержащих кислот получают при взаимодействии их оксидов с водой:



или косвенным путем, вытеснением из солей:



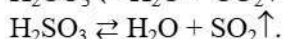
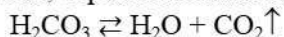
Бескислородные кислоты получают взаимодействием водорода с неметаллами с последующим растворением в воде полученного соединения:



Свойства кислот

При обычных условиях кислоты могут быть жидкими (азотная, серная); твердыми: растворимыми в воде (фосфорная кислота), нерастворимыми в воде (кремниевая); газообразными (соляная).

Растворы всех кислот имеют кислый вкус. Многие из них разъедают растительные и животные ткани; особенно опасны серная, азотная, плавиковая кислоты. Некоторые кислоты существуют только в растворах и легко разлагаются, например, угольная, сернистая кислоты:

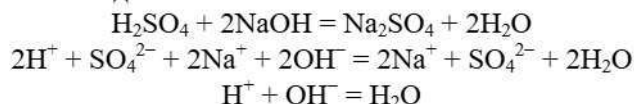


Химические свойства кислот

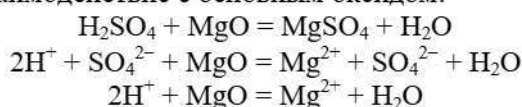
Кислоты взаимодействуют	→ с основаниями → соль + H_2O
	→ с основными оксидами → соль + H_2O
	→ с солями → соль + кислота
	→ с активными металлами → соль + $\text{H}_2\uparrow$
	→ некоторые разлагаются

Рассмотрим свойства кислот на примере серной кислоты (H_2SO_4).

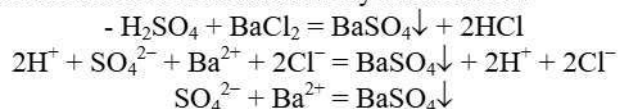
1. Взаимодействие с основанием:



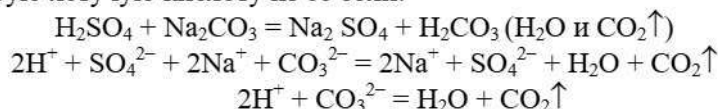
2. Взаимодействие с основным оксидом:



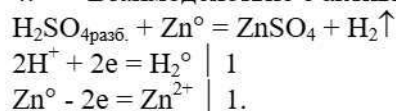
3. Взаимодействие с солями происходит, если образуется осадок или вытесняется слабая летучая кислота:



- более сильная нелетучая кислота способна вытеснить слабую летучую кислоту из ее соли:



4. Взаимодействие с активными металлами:

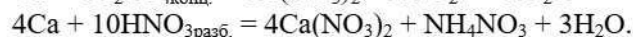
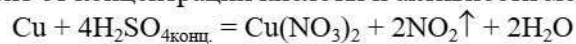


Если металл неактивный, т.е. стоит в электрохимическом ряду напряжений правее водорода (Cu, Ag, Hg, Au), то он не вытесняет водород из кислот и, следовательно, с кислотами не реагирует (кроме HNO_3 или $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$).

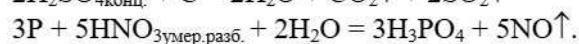
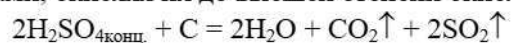


С кислотами-окислителями (HNO_3 и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$) взаимодействуют, как правило, и активные и неактивные металлы, но водород при этом не выделяется. Из концентрированной серной кислоты могут быть получены SO_2 , S, H_2S . Из азотной кислоты любой концентрации никогда не выделяется водород, а получают

NO₂, NO, N₂O, N₂, NH₃ или NH₄NO₃. Какой продукт образуется, зависит от концентрации кислоты и активности металла.



Кислоты-окислители могут взаимодействовать и с неметаллами, окисляя их до высшей степени окисления:

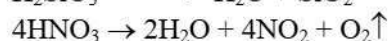
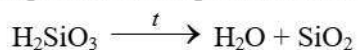


Кислоты могут взаимодействовать между собой, если одна из них является окислителем, а другая – восстановителем по центральному иону:



Подробно эти свойства кислот рассматриваются в теме “Окислительно-восстановительные реакции”.

Некоторые кислоты разлагаются при нагревании и хранении:



Важнейшие кислоты

№гр	Эле-мент	Ок-сид	Кислота	Название кисло-ты	Название соли
VII	Cl	-	HCl	Хлороводородная (соляная)	Хлориды
		Cl ₂ O	HClO	Хлорноватистая	Гипохлориты
		ClO ₂	HclO ₂	Хлористая	Хлориты
			HClO ₃	Хлорноватая	Хлораты
	Cl ₂ O ₇	HClO ₄	Хлорная	Перхлораты	
	Br	-	HBr	Бромоводородная	Бромиды
	J	-	HJ	Иодоводородная	Иодиды
Mn	Mn ₂ O ₇	HMnO ₄	Марганцовая	Перманганаты	
VI	S	-	H ₂ S	Сероводородная	Сульфиды
		SO ₂	H ₂ SO ₃	Сернистая	Сульфиты
		SO ₃	H ₂ SO ₄	Серная	Сульфаты
	Cr	CrO ₃	H ₂ CrO ₄	Хромовая	Хроматы
			H ₂ Cr ₂ O ₇	Дихромовая	Дихроматы
V	N	N ₂ O ₃	HNO ₂	Азотистая	Нитриты
		N ₂ O ₅	HNO ₃	Азотная	Нитраты
	P	P ₂ O ₃	H ₃ PO ₃	Ортофосфористая	Ортофосфиты
			H ₃ PO ₄	Ортофосфорная	Ортофосфаты
		P ₂ O ₅	H ₄ P ₂ O ₇	Пирофосфорная	Пирофосфаты
			HPO ₃	Метафосфорная	Метафосфаты
	As	As ₂ O ₅	H ₃ AsO ₄	Ортомышьяковая	Ортоарсенаты
	Sb	Sb ₂ O ₅	H ₃ SbO ₄	Ортосурьмяная	Ортоантимана-ты (ортостиба-ты)
	IV	C	CO ₂	H ₂ CO ₃	Угльная
			CH ₃ COOH	Уксусная	Ацетаты
			HCN	Циановодородная	Цианиды
			HSCN	Родановодородная	Роданиды
Si		SiO ₂	H ₂ SiO ₃	Метакремниевая	Метасиликаты

2.2.4 Амфотерные гидроксиды

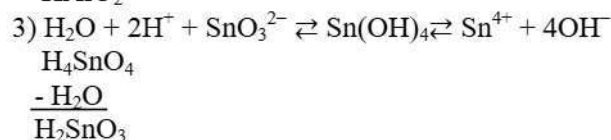
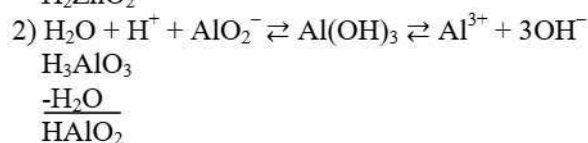
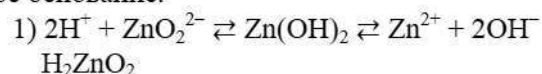
Амфотерными называются гидроксиды, которые в зависимости от реакции среды могут проявлять и свойства оснований и свойства кислот.

Их образуют амфотерные элементы, обладающие как свойствами металла, так и свойствами неметалла.

Важнейшие амфотерные гидроксиды приведены ниже.

Be(OH) ₂	Al(OH) ₃	Mn(OH) ₄
Zn(OH) ₂	Ga(OH) ₃	Ge(OH) ₄
Ge(OH) ₂	Cr(OH) ₃	Sn(OH) ₄
Sn(OH) ₂	As(OH) ₃	Pb(OH) ₄
Pb(OH) ₂	Sb(OH) ₃	

Амфотерные гидроксиды – малорастворимые соединения, в водном растворе они диссоциируют и как слабая кислота, и как слабое основание.

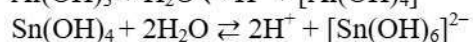
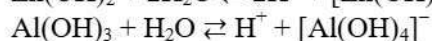
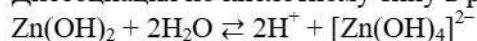


В кислой среде равновесие данных систем смещается вправо, и амфотерный элемент будет находиться в растворе в виде свободного катиона. В щелочной среде равновесие данных систем смещается влево, и амфотерный элемент будет находиться в растворе в виде аниона.

При диссоциации амфотерных гидроксидов по кислотному типу в результате гидратации происходит образование гидроксоанионов. Поэтому при взаимодействии амфотерных гидроксидов

со щелочами образуются комплексные соли – гидроксокомплексы.

Диссоциация по кислотному типу в растворах:



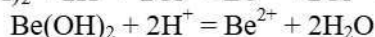
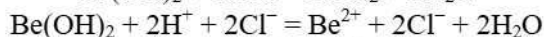
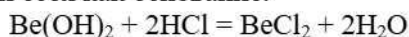
Доказательство амфотерности

Доказать амфотерность гидроксида – это значит привести уравнения реакций, характеризующих его и как основание, и как кислоту. Рассмотрим несколько примеров.

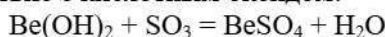
1. Доказать амфотерность Be(OH)_2 .

а) при взаимодействии с кислотой и кислотным оксидом

Be(OH)_2 будет вести себя как основание:

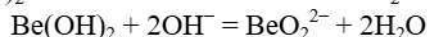
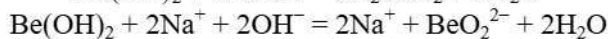
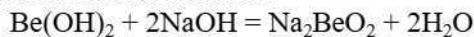


б) взаимодействие с кислотным оксидом:



в) при взаимодействии с основанием и основным оксидом

Be(OH)_2 будет вести себя как кислота:

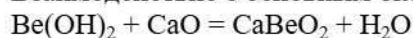


Строго говоря, при растворении Be(OH)_2 в щелочах гидратированный ион $\text{BeO}_2^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ образует гидроксоанион $[\text{Be(OH)}_4]^{2-}$: $\text{Be(OH)}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be(OH)}_4]$

тетрагидроксобериллат натрия



Взаимодействие с основным оксидом:



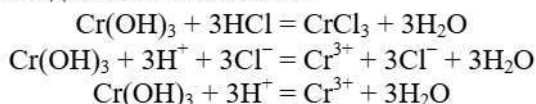
H_2BeO_2 бериллат кальция

Некоторые амфотерные гидроксиды и их соли

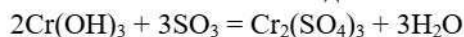
Амфотерный оксид	Амфотерный гидроксид	Амфотерная кислота	Название кислоты	Название солей
BeO	Be(OH) ₂	H ₂ BeO ₂	Бериллиевая	Бериллаты
ZnO	Zn(OH) ₂	H ₂ ZnO ₂	Цинковая	Цинкаты
GeO	Ge(OH) ₂	H ₂ GeO ₂	Германистая	Германиты
SnO	Sn(OH) ₂	H ₂ SnO ₂	Оловянистая	Станниты
PbO	Pb(OH) ₂	H ₂ PbO ₂	Свинцовистая	Плюмбиты
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	H ₃ AlO ₃ HAlO ₂	Ортоалюминиевая Метаалюминиевая	Ортоалюминаты Метаалюминаты
Ga ₂ O ₃	Ga(OH) ₃	H ₃ GaO ₃ HGaO ₂	Ортогаллиевая Метагаллиевая	Ортогаллаты Метагаллаты
Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃	H ₃ CrO ₃ HCrO ₂	Ортохромистая Метахромистая	Ортохромиты Метахромиты
Sb ₂ O ₃	Sb(OH) ₃	H ₃ SbO ₃ HSbO ₂	Ортосурьмянистая Метасурьмянистая	Ортоантимониты Метаантимониты
As ₂ O ₃	As(OH) ₃	H ₃ AsO ₃ HAsO ₂	Ортомышьяковистая Метамышьяковистая	Ортоарсениты Метаарсениты
MnO ₂	Mn(OH) ₄ MnO(OH) ₂	H ₄ MnO ₄ H ₂ MnO ₃	Ортомарганцовистая Метамарганцовистая	Ортоманганиты Метаманганиты
GeO ₂	Ge(OH) ₄	H ₄ GeO ₄ H ₂ GeO ₃	Ортогерманиевая Метагерманиевая	Ортогерманаты Метагерманаты
SnO ₂	Sn(OH) ₄	H ₄ SnO ₄ H ₂ SnO ₃	Ортооловянная Метаоловянная	Ортостаннаты Метастаннаты
PbO ₂	Pb(OH) ₄	H ₄ PbO ₄ H ₂ PbO ₃	Ортосвинцовая Метасвинцовая	Ортоплюмбаты Метаплюмбаты

2. Доказать амфотерность $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

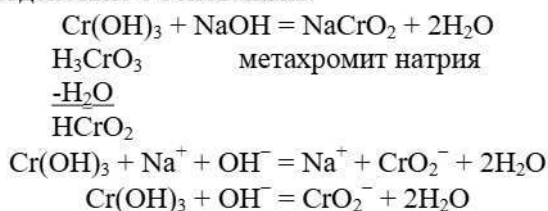
а) взаимодействие с кислотой:



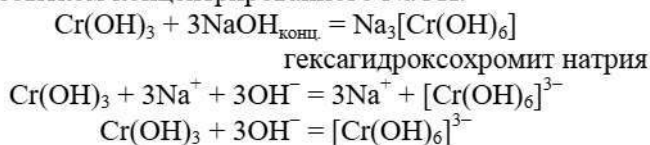
б) взаимодействие с кислотным оксидом:



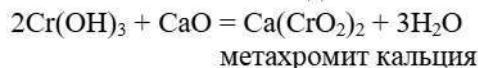
в) взаимодействие с основанием:



или с избытком концентрированного NaOH:

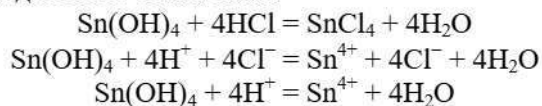


г) взаимодействие с основным оксидом:



3. Доказать амфотерность $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

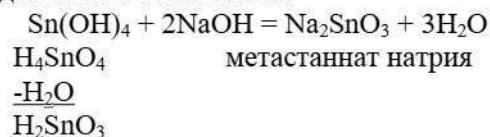
а) взаимодействие с кислотой:

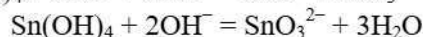
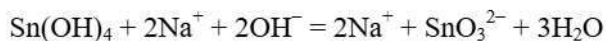


б) взаимодействие с кислотным оксидом:



в) взаимодействие с основанием:

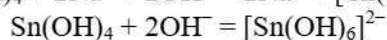
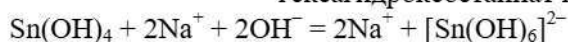




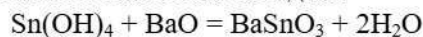
или с образованием гидроксокомплексов:



гексагидроксостаннат натрия

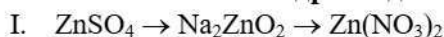


г) взаимодействие с основным оксидом:



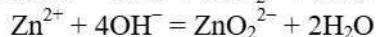
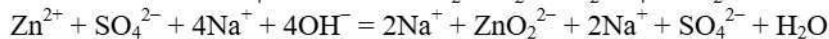
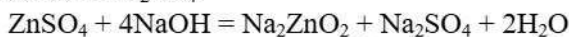
метастаннат бария

Кислотно-основные равновесия амфотерных гидроксидов



В растворе ZnSO_4 цинк находится в виде катиона Zn^{2+} (среда кислая), в растворе Na_2ZnO_2 цинк входит в состав аниона ZnO_2^{2-} (среда щелочная).

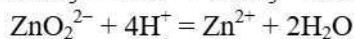
Чтобы осуществить переход $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$, надо к сернокислому раствору цинка добавить избыток щелочи NaOH , при этом образуются две соли: соль цинковой кислоты Na_2ZnO_2 и соль серной кислоты Na_2SO_4 .

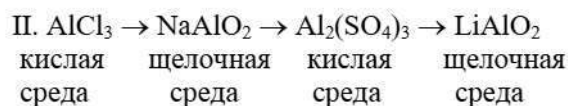


Переход $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn(NO}_3)_2$.

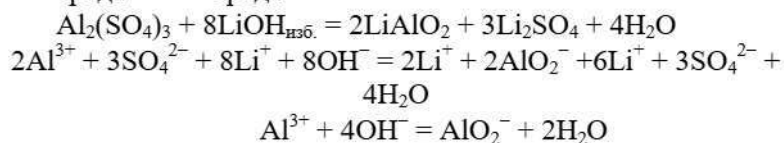
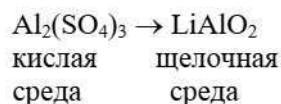
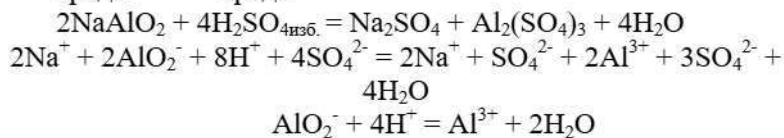
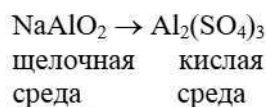
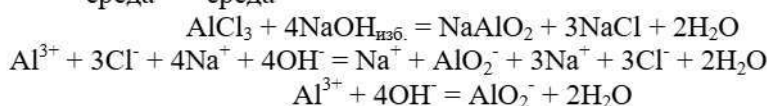
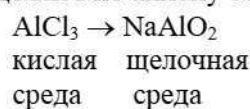
Na_2ZnO_2 – щелочная среда, цинк входит в состав аниона ZnO_2^{2-} ,

$\text{Zn(NO}_3)_2$ – азотнокислая среда, цинк становится свободным катионом. Чтобы осуществить переход, нужно добавить избыток HNO_3 .



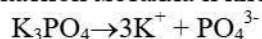


При рассмотрении переходов надо определить, в какой среде находится амфотерный элемент. Если он из кислой среды переходит в щелочную, значит нужно добавить избыток щелочи, и наоборот. Какую щелочь надо добавлять, определяют по щелочному металлу, входящему в состав соединения. Какую кислоту следует добавлять при переходе из щелочной среды в кислую, определяют по аниону образующейся соли.



2.2.5 Соли

Солями называются электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катион металла и кислотный остаток



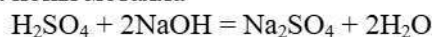
Классификация солей

Соли подразделяются на:

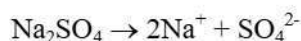
1. Средние (NaCl , K_2CO_3 и т.п.)
2. Кислые (NaHCO_3 , KH_2PO_4)
3. Основные (CuOHCl , AlOHSO_4)
4. Комплексные ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)
5. Двойные ($\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
6. Смешанные ($\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ -хлорная известь или CaOCl_2)

Средние соли

Средние соли – это продукт полного замещения ионов водорода кислоты на ионы металла



Средние соли, как правило, сильные электролиты и в водных растворах полностью диссоциируют на катион металла и кислотный остаток.



Номенклатура средних солей

В настоящее время общепринята международная номенклатура, по которой названия солей образуются от корня латинского названия центрального элемента с окончанием «ат», если его степень окисления высшая, и «ит», если она низшая.

$\text{Na}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ – сульфат натрия

$\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ – сульфит натрия

KN^{+5}O_3 – нитрат калия

KN^{+3}O_2 – нитрит калия

Если металл обладает переменной степенью окисления, то она указывается в названии соли.

Cu_2SO_4 – сульфат меди (I)

CuSO_4 – сульфат меди (II)

Название солей бескислородных кислот образуется от корня латинского названия кислотного остатка с окончанием «ид».

NaCl – хлорид натрия;

K_2S – сульфид калия;

FeCl_2 – хлорид железа (II);

FeCl_3 – хлорид железа (III).

Для некоторых солей сохранились тривиальные технические названия: соли азотной кислоты называют селитрами, соли серной кислоты, содержащей кристаллизационную воду, – купоросами ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др.), K_2CO_3 – поташом, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипсом, Na_2CO_3 – кальцинированной содой.

Физические свойства солей

При обычной температуре соли – твердые кристаллические вещества, обладающие различным цветом и растворимостью в воде. Все соли можно разделить на растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые (см. табл. растворимости). Все соли азотной, уксусной, соляной (кроме AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2) кислот растворимы в воде. Хорошо растворимы в воде соли натрия, калия и аммония. Малорастворимо большинство солей сероводородной (H_2S), угольной (H_2CO_3) и ортофосфорной (H_3PO_4) кислот.

При медленном выпаривании некоторых солей образуются кристаллогидраты – это твердые кристаллические вещества, в которых соль связана с кристаллизационной водой. Например:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – кристаллическая сода

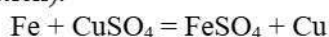
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос

Химические свойства средних солей

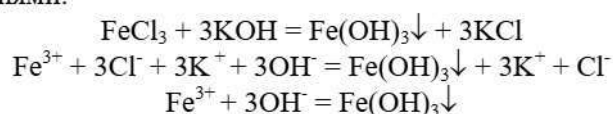
Средние соли взаимодействуют	с металлами	→ новая соль + Me
	с основаниями	→ новая соль + основание
	с кислотами	→ новая соль + кислота
	с солями	→ новые соли (соль+соль)
	разложение при нагревании	

Взаимодействие:

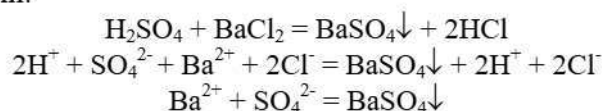
- с металлами: в ряду стандартных электродных потенциалов каждый предыдущий металл вытесняет последующий из растворов их солей (более активные металлы вытесняют менее активные из растворов их солей).



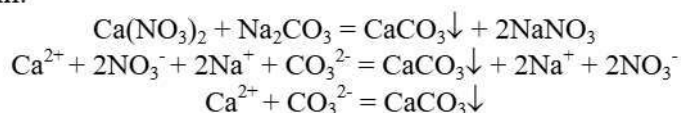
- с основаниями:



- с кислотами:

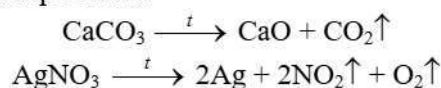


- с солями:



При составлении реакций взаимодействия солей с кислотами, основаниями и солями следует учесть, что реакции протекают до конца, если один из образующихся продуктов уходит из сферы реакции в виде осадка, газа или малодиссоциированного соединения;

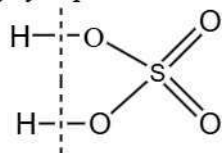
- разложение при нагревании:



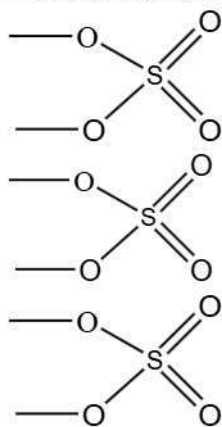
Графические формулы средних солей

Так как соли можно рассматривать как продукт замещения ионов водорода кислоты на металл, то графические формулы солей пишут, начиная с графической формулы кислотного остатка, а затем свободные связи заполняют ионами металлов в соответствии с их валентностью.

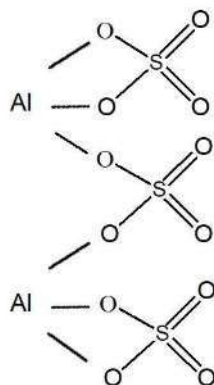
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия. Напишем графическую формулу серной кислоты и выделим кислотный остаток:



В состав соли входит три кислотных остатка:



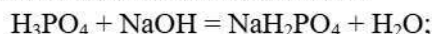
Так как алюминий трехвалентен, то каждый атом алюминия насыщает три свободные связи.



Кислые соли

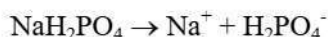
Кислые соли – это соли, которые содержат в своем составе ионы водорода.

Кислые соли образуются при неполном замещении ионов водорода многоосновной кислоты на катион металла. Кислые соли образуют только многоосновные кислоты.

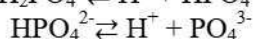
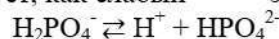


NaH_2PO_4 – дигидроортофосфат натрия.

В водном растворе кислые соли диссоциируют как сильные электролиты на катион металла и кислотный остаток.



Кислотный остаток (содержащий ион водорода) также незначительно диссоциирует, как слабый электролит:



Номенклатура кислых солей

В международной номенклатуре кислые соли называются также, как соответствующие средние соли, но добавляется приставка “гидро” и указывается число ионов водорода в кислотном остатке соли, если это число больше единицы.

NaH_2PO_4 – дигидроортофосфат натрия.

NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия.

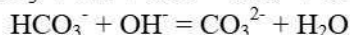
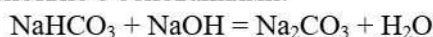
Свойства кислых солей

Большинство кислых солей хорошо растворимы в воде. Малорастворимы гидроортофосфаты металлов с высокой степенью окисления: CaHPO_4 , $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$

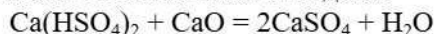
Так как кислые соли в своем составе содержат ион водорода, то они проявляют как свойства солей, так и свойства кислот.

Свойства кислых солей как кислот:

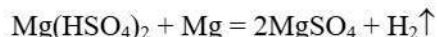
1. Взаимодействие с основаниями:



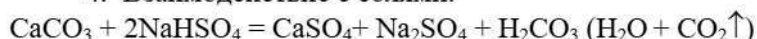
2. Взаимодействие с основными оксидами:



3. Взаимодействие с активными металлами:

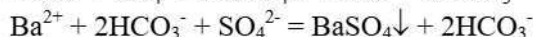
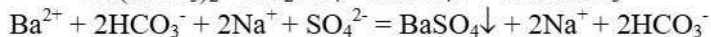
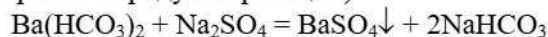


4. Взаимодействие с солями:

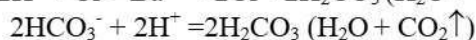
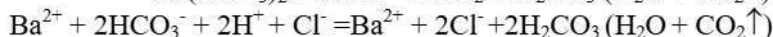
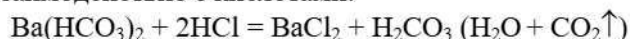


Свойства кислых солей как солей:

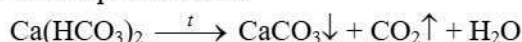
1. Взаимодействие с солями (обмен катионами металла происходит, если образуются соли, выпадающие в осадок, или газообразные продукты реакций):



2. Взаимодействие с кислотами:

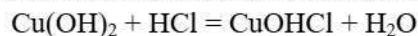


3. Термическое разложение:



Основные соли

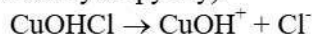
Основные соли – это соли, которые в своем составе содержат гидроксильную группу OH^- . Основные соли образуются при неполном замещении гидроксильных групп в молекулах многокислотных оснований на кислотные остатки.



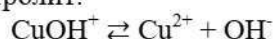
CuOHCl – хлорид гидроксомеди (II)

Основные соли образуют только многокислотные основания.

В водном растворе основные соли диссоциируют как сильный электролит на кислотный остаток и сложный гидроксокатион (содержащий гидроксильную группу):



Сложный гидроксокаation тоже диссоциирует, но незначительно, как слабый электролит:



Номенклатура основных солей

По международной номенклатуре названия основных солей производят от названия средних солей, добавляя к наименованию металла приставку «гидроксо». Если гидроксокаation содержит две или более гидроксильных групп, то указывается их число.

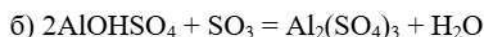
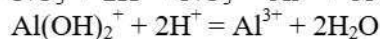
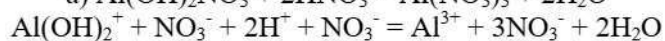
$\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат гидроксоалюминия

$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – хлорид дигидроксоалюминия

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

Свойства основных солей

Так как основные соли в своем составе содержат гидроксильную группу, то они могут взаимодействовать с кислотой и кислотным оксидом, что приводит к разрушению основной соли с образованием средней соли:



При взаимодействии кислот с основаниями могут образовываться различные соли: средние, кислые и основные.

Пример.

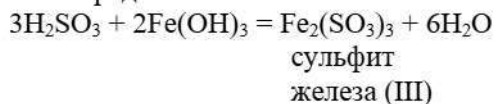
Составить все возможные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии сернистой кислоты с гидроксидом железа (III). Назвать полученные соли и привести их графические формулы.



При взаимодействии кислоты с основанием всегда может образоваться средняя соль; кислая соль образуется, если кислота многоосновная и берется в избытке; основная соль образуется,

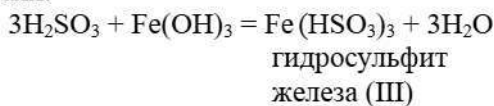
если в реакцию вступает многокислотное основание, взятое в избытке.

1. Образование средней соли:



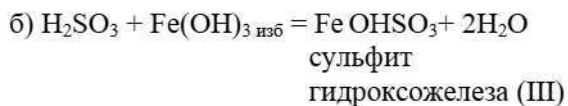
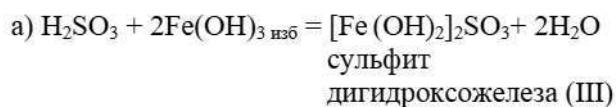
2. Образование кислой соли:

H_2SO_3 – двухосновная кислота, поэтому может образовывать только один ряд кислых солей – при замещении одного иона водорода на металл.



3. Образование основных солей:

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – (трехкислотное основание) может образовывать два ряда основных солей – однозамещенные и двузамещенные.



Вопросы для самопроверки:

1. Чем определяется валентность элемента?
2. Что такое степень окисления элемента?
3. Определите степень окисления каждого элемента в соединениях: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; Na_2MnO_4 ; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
4. Составьте формулы основных солей сульфатов гидроксожелеза (III) и дигидроксожелеза (III) и напишите уравнения реакций превращения этих солей в средние и кислые соли.
5. К каким классам неорганических веществ относятся такие соединения, как Fe_3O_4 , Pb_2O_3 ?
6. Чем отличаются друг от друга основные, кислые, двойные и смешанные соли?
7. Как диссоциируют в воде кислые соли?
8. Написать уравнения всех возможных реакций между: а) гидроксидом железа (II) и ортофосфорной кислотой; б) серной кислотой и гидроксидом меди (II).
9. Какие новые соли можно получить, имея в своем распоряжении: CuSO_4 , CuO , BaCl_2 , H_2SO_4 ?
10. Осуществить превращения:
 - а) $\text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$
 - б) $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$
 - в) $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

Раздел 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Химическая связь – совокупность электрических сил притяжения, удерживающих частицы друг около друга.

Химические связи реализуются в молекулах вещества, так как все молекулы состоят из атомов, а речь идёт о связях атомов в молекулах.

Молекула – элементарная частица любого вещества.

В структурных формулах химическая связь представлена в виде черты (валентной черты). Одна черта обозначает одну химическую связь между атомами, две черты – две химические связи и т.д. Точками обозначены электроны, которые не участвуют в образовании электронной пары с другим атомом (рис. 1).

Структурные формулы молекул:

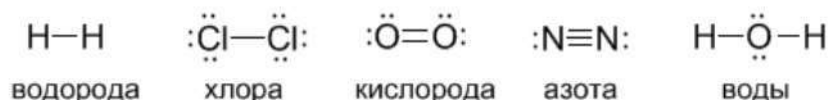


Рис. 1 – Примеры структурных формул молекул веществ

3.1 Ковалентная связь

Химическая связь, осуществляемая парой электронов, которая в электронных формулах сложных молекул и ионов обычно заменяется валентной чертой.

Химическая связь, осуществляемая электронными парами, называется **ковалентной**.

Существуют два механизма образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцептный.

При **обменном механизме ковалентной связи** между атомами каждый из соединяющихся атомов представляет на образование электронной связи по одному неспаренному электрону. При этом электроны эти должны иметь противоположные заряды (спины). При этом направление спина указывают либо $\uparrow$, либо $\downarrow$.

Примером подобной ковалентной связи, могут быть связи происходящие в молекуле водорода. Когда атомы водорода сближаются, в их электронные облака проникают друг в друга, в науке это называется перекрыванием электронных облаков. В результате возникает общая пара электронов, одновременно принадлежащая обоим атомам. При этом химическая связь образуется электронами, имеющими антипараллельные спины (рис. 2).

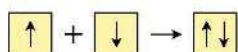
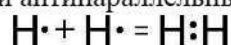


Рис. 2 – Образование молекулы водорода из двух атомов H

При донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи связь также образуется с помощью электронных пар. Однако в этом случае один атом (донор) предоставляет свою электронную пару, а другой атом (акцептор) участвует в образовании связи своей свободной орбиталью. Примером реализации донорно-акцепторной связи является образование иона аммония NH_4^+ при взаимодействии аммиака NH_3 с катионом водорода H^+ .

В молекуле NH_3 три электронные пары образуют три связи N–H, четвертая, принадлежащая атому азота электронная пара – неподеленная. Эта электронная пара может дать связь с ионом водорода, который имеет свободную орбиталь. В результате получается ион аммония NH_4^+ , рис. 3.

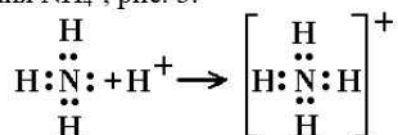


Рис. 3 – Возникновение донорно-акцепторной связи при образовании иона аммония

Необходимо отметить, что существующие в ионе NH_4^+ четыре ковалентных связи N–H равноценны. В ионе аммония невозможно выделить связь, образованную по донорно-акцепторному механизму.

Существуют два типа ковалентной связи. Общая электронная пара между двумя атомами не всегда находится в равном владении двух атомов. В молекулах, образованных атомами одного вещества, например, водорода, оба атома имеют одинаковую электроотрицательность, следовательно, оба атома обладают электронной парой равноправно. Такая связь называется *ковалентной неполярной*.

Но есть вещества, где так же два атома связаны в молекулу, только атомы двух разных элементов. Этот тип связи реализуется в молекулах: HCl, HBr, CO, NO и др. Рассмотрим на примере молекулы HCl, которая образована атомом водорода и атомом хлора. Значит, между двумя атомами образовалась электронная пара (рис. 4.). Атом хлора гораздо более электроотрицательный, чем атом водорода. Электронная плотность на атоме хлора гораздо больше. Такая связь называется *ковалентной полярной*.

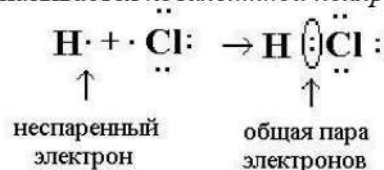


Рис. 4 – Образование ковалентной полярной связи в молекуле HCl

3.1.1 Гибридизация атомных орбиталей

Гибридизация атомных орбиталей – это смешение атомных орбиталей (электронных облаков) различного типа (например s- и p-орбиталей), в результате которого образуются одинаковые по форме и по энергии гибридные орбитали.

Рассмотрим образование молекулы BeCl₂. Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет два неспаренных электрона: 2s и 2p. Можно предположить, что атом бериллия должен образовывать две связи: одну связь, образованную s-электроном и одну связь, образованную p-электроном. Эти связи должны иметь различную энергию и различную длину. Молекула BeCl₂ в таком случае должна быть не линейной, а угловой. Опыт, однако,

показывает, что молекула BeCl_2 имеет линейное строение и обе химические связи в ней равноценны. Аналогичная ситуация наблюдается при рассмотрении строения молекул BCl_3 и CCl_4 – все связи в этих молекулах равноценны. Молекула BCl_3 имеет плоское строение, CCl_4 – тетраэдрическое.

Для объяснения строения таких молекул, как BeCl_2 , BCl_3 и CCl_4 , Поллинг и Слейтер (США) ввели представление о гибридизации атомных орбиталей. Они предложили заменить несколько атомных орбиталей, не очень сильно отличающихся своей энергией, таким же числом равноценных орбиталей, называемых гибридными. Эти гибридные орбитали состояются из атомных в результате их линейной комбинации.

Согласно Л. Поллингу при образовании химических связей атомом, имеющим электроны различного типа в одном слое и, следовательно, не очень сильно отличающиеся своей энергией (например, s и p) возможно изменение конфигурации орбиталей различных типов, при которой происходит их выравнивание по форме и энергии. В результате образуются гибридные орбитали, имеющие асимметричную форму и сильно вытянутые по одну сторону от ядра. Важно подчеркнуть, что модель гибридизации используется в том случае, когда в образовании связей участвуют электроны различного типа, например s и p .

sp-гибридизация

Гибридизация одной s- и одной p- орбитали (sp - гибридизация) реализуется, например, при образовании хлорида бериллия.

Как было показано выше, в возбужденном состоянии атом Be имеет два неспаренных электрона, один из которых занимает $2s$ -орбиталь, а другой – $2p$ -орбиталь. При образовании химической связи эти две различные орбитали трансформируются в две одинаковые гибридные орбитали, направленные под углом 180° друг к другу (рис. 5). Линейное расположение двух гибридных орбиталей отвечает минимальному их отталкиванию друг от друга. В результате молекула BeCl_2 имеет линейное строение – все три атома расположены на одной линии.



Рис. 5 – Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании молекулы BeCl_2

sp^2 -гибридизация

Строение молекулы BCl_3 можно объяснить с позиций sp^2 -гибридизации. Находящийся в возбужденном состоянии атом бора на внешнем электронном слое содержит один s-электрон и два p-электрона, т.е. три неспаренных электрона. Эти три электронных облака можно преобразовать в три равноценных гибридных орбитали. Минимальному отталкиванию трех гибридных орбиталей друг от друга соответствует их расположение в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 6). Таким образом, молекула BCl_3 имеет плоскую форму.

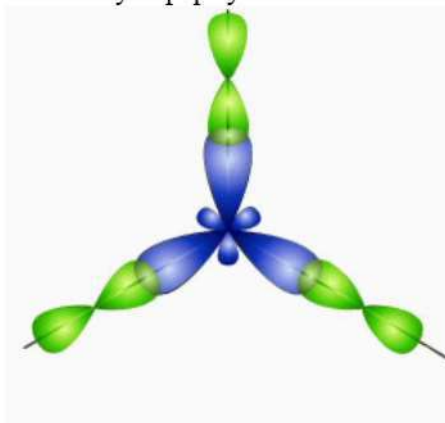


Рис. 6 – Плоское строение молекулы BCl_3

sp^3 -гибридизация

Валентные орбитали атома углерода (s , p_x , p_y , p_z) можно преобразовать в четыре равноценных гибридных орбитали, которые расположены в пространстве под углом $109,5^\circ$ (точнее

109°28') друг к другу, направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома углерода (рис. 7).

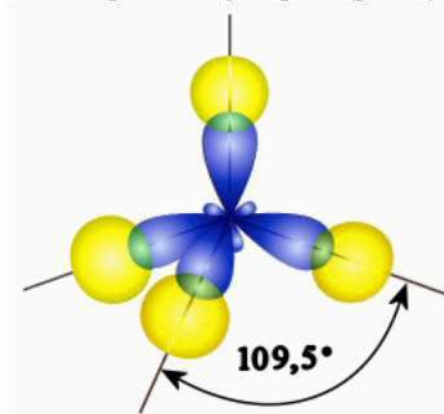


Рис. 7 – Тетраэдрическое строение молекулы метана

3.2 Ионная связь

Ионная связь осуществляется путем электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами. Эти ионы образуются в результате перехода электронов от одного атома к другому. Ионная связь образуется между атомами, имеющими большие различия электроотрицательностей (обычно больше 1,7 по шкале Полинга), например, между атомами щелочных металлов и галогенов.

Рассмотрим возникновение ионной связи на примере образования NaCl. Из электронных формул атомов Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ видно, что для завершения внешнего уровня атому натрия легче отдать один электрон, чем присоединить семь, а атому хлора легче присоединить один, чем отдать семь. В химических реакциях атом натрия отдает один электрон, а атом хлора принимает его. В результате электронные оболочки атомов натрия и хлора превращаются в устойчивые электронные оболочки благородных газов (электронная конфигурация катиона натрия $Na^+ 1s^2 2s^2 2p^6$, а электронная конфигурация аниона хлора

$\text{Cl}^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Электростатическое взаимодействие ионов приводит к образованию молекулы NaCl.

Основные характеристики ионной связи и свойства ионных соединений:

1. Ионная связь является прочной химической связью. Энергия этой связи составляет величины порядка 300 – 700 кДж/моль.

2. В отличие от ковалентной связи, ионная связь является *ненаправленной*, поскольку ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении.

3. В отличие от ковалентной связи, ионная связь является *ненасыщенной*, так как взаимодействие ионов противоположного знака не приводит к полной взаимной компенсации их силовых полей.

4. В процессе образования молекул с ионной связью не происходит полной передачи электронов, поэтому стопроцентной ионной связи в природе не существует. В молекуле NaCl химическая связь лишь на 80% ионная.

5. Соединения с ионной связью – это твердые кристаллические вещества, имеющие высокие температуры плавления и кипения.

6. Большинство ионных соединений растворяются в воде. Растворы и расплавы ионных соединений проводят электрический ток.

3.3 Металлическая связь

Атомы металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число валентных электронов. Поскольку энергия ионизации атомов металлов невелика, валентные электроны слабо удерживаются в этих атомах. В результате в кристаллической решетке металлов появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны. При этом катионы металла находятся в узлах кристаллической их решетки, а электроны свободно перемещаются в поле положительных центров образуя так называемый «электронный газ». Наличие между двумя катионами отрицательно заряженного электрона приводит тому, что

каждый катион взаимодействует с этим электроном. Таким образом, металлическая связь – это связь между положительными ионами в кристаллах металлов, которая осуществляется путем притяжения электронов, свободно перемещающихся по всему кристаллу.

Поскольку валентные электроны в металле равномерно распределены по всему кристаллу металлическая связь, как и ионная, является ненаправленной связью. В отличие от ковалентной связи, металлическая связь является ненасыщенной связью. От ковалентной связи *металлическая связь* отличается также и прочностью. Энергия металлической связи примерно в три – четыре раза меньше энергии ковалентной связи.

Вследствие большой подвижности электронного газа металлы характеризуются высокой электро- и теплопроводностью.

3.4 Водородная связь

В молекулах соединений HF, H₂O, NH₃ существуют связи водорода с сильно электроотрицательным элементом (H–F, H–O, H–N). Между молекулами таких соединений могут образовываться *межмолекулярные водородные связи*. В некоторых органических молекулах, содержащих связи H–O, H–N, могут возникать *внутримолекулярные водородные связи*.

Механизм образования водородной связи имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер. При этом донором электронной пары выступают атом сильно электроотрицательного элемента (F, O, N), а акцептором – атомы водорода, соединенные с этими атомами. Как и для ковалентной связи, для водородной связи характерны *направленность* в пространстве и *насыщаемость*.

Водородную связь принято обозначать точками: H ... F. Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Она характерна прежде всего для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в еще меньшей степени для хлора и серы.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое «химическая связь»?
2. Перечислите и охарактеризуйте типы химических связей.
3. Определите, какие из перечисленных ниже молекул CO , CO_2 , C_2H_2 , H_2S , PH_3 , Cl_2 являются неполярными.
4. Что такое «гибридизация атомных орбиталей»?
5. Дайте характеристику основным типам гибридизации.
6. Какие типы гибридизации являются наиболее важными? Сколько гибридных орбиталей образуется в результате sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации?
7. Какое геометрическое строение характерно для молекул, которые содержат sp -гибридизованные атомы?
8. Почему ковалентные связи имеют определенную направленность? Что она обуславливает?
9. Какая связь называется донорно-акцепторной связью?
10. При перекрывании каких орбиталей образуется донорно-акцепторная связь?
11. Что является донором, и что – акцептором при образовании донорно-акцепторной связи в ионе аммония?
12. Чем определяется валентность элемента, атомы которого образуют ковалентные связи и по обменному, и по донорно-акцепторному механизму?
13. Охарактеризовать ионный вид связи.
14. В чем отличие межмолекулярной водородной связи от внутримолекулярной? Привести примеры.

Раздел 4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

Преобразования веществ, сопровождающиеся изменением их состава и свойств, называются химическими реакциями или химическими взаимодействиями. При химических реакциях не происходит изменения состава ядер атомов.

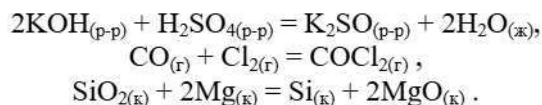
4.1 Основные типы химических реакций

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

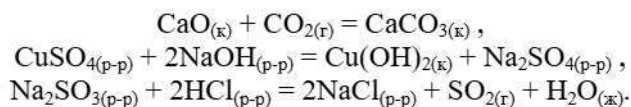
1. По знаку теплового эффекта все реакции делятся на *эндотермические* (протекающие с поглощением теплоты) и *экзотермические* (протекающие с выделением теплоты).

2. По агрегатному состоянию исходных веществ и продуктов реакции различают:

- *гомогенные реакции*, в которых все вещества находятся в одной фазе:



- *гетерогенные реакции*, в которых вещества находятся в различных фазах:



3. По способности протекать только в прямом направлении, а также в прямом и обратном направлении различают *необратимые* и *обратимые* химические реакции.

4. По наличию или отсутствию катализаторов различают *каталитические* и *некаталитические* реакции.

5. По механизму протекания химические реакции делятся на *ионные*, *радикальные* и др. (механизм химических реакций, протекающих с участием органических соединений, рассматривается в курсе органической химии).

6. По состоянию степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ различают реакции, протекающие *без изменения степени окисления* атомов, и с изменением степени окисления атомов (*окислительно–восстановительные реакции*).

7. По изменению состава исходных веществ и продуктов реакции различают реакции *соединения, разложения, замещения и обмена*. Эти реакции могут протекать как с изменением, так и без изменения степеней окисления элементов

4.2 Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, протекающие с изменением степени окисления (валентностей) молекул или ионов, участвующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

Остановимся на определении степени окисления атома элемента в его химическом соединении.

Степень окисления - это формальная характеристика атома элемента, которая определяется исходя из следующих положений:

1. Считается, что во всех химических соединениях связь ионная, имеет место разделенность зарядов в молекуле, в соответствии с изменениями электроотрицательности атомов элементов в периодической системе Д.И. Менделеева:

по периодам электроотрицательность увеличивается слева направо, а по группам электроотрицательность уменьшается сверху вниз.

2. Молекулы химических соединений всегда электронейтральны, т.е. алгебраическая сумма положительных и отрицательных зарядов равна нулю.

3. Водород в подавляющем большинстве соединений проявляет степень окисления $+1$ (H^{+1}) (кроме гидридов MeH_x^{-1} : NaH^{-1} ; $Ca^{+2}H_2^{-1}$ и молекулярного водорода H_2).

4. Кислород во всех соединениях имеет степень окисления -2 . (Кроме фторида кислорода $O^{+2}F_2^{-1}$, пероксидов, например, пе-

роксида водорода $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, молекулярного кислорода O_2^0 и озона O_3^0).

5. Степень окисления атомов в простых веществах – молекулах, в твердой аморфной или кристаллической структуре, т.е. независимо от их аллотропического состояния – принимается равной нулю.

6 Алгебраическая сумма произведений чисел атомов, входящих в состав молекулы, на их степень окисления, равна нулю. Отсюда определяется неизвестная степень окисления одного из атомов в молекуле

Например:

а) соединение $\text{K}_2^{+1}\text{Cr}_2^x\text{O}_7^{-2}$

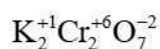
степень окисления калия +1, кислорода -2, а хрома –х,

х определяется по равенству:

$$2(+1) + 2 \cdot x + 7(-2) = 0$$

$$+2 + 2 \cdot x + -14 = 0$$

$$x = +6$$



б) соединение $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

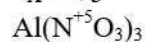
степень окисления алюминия +3; кислорода -2, а азота х.

Находим степень окисления N^x по равенству:

$$1(+3) + 3 \cdot x + 9(-2) = 0$$

$$+3 + 3x - 18 = 0$$

$$x = +5$$



в) соединении NaClO_4

степень окисления натрия +1, кислорода – 2, а хлора х

$$1(+1) + 1 \cdot x + 4(-2) = 0 \quad +1 + x - 8 = 0$$

$$x = +7$$



Величина степени окисления элементов используется:

а) при образовании названий химических соединений:

HCl^{+1}O – хлорноватистая кислота

$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$ – хлористая кислота

$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$ – хлорноватая кислота

$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ – хлорная кислота

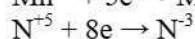
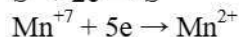
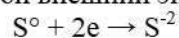
б) при подборе коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

4.2.1 Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительными процессами называют реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления (переходом электронов) у взаимодействующих друг с другом компонентов.

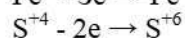
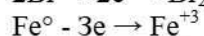
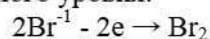
Сущность окислительно-восстановительного процесса состоит в отдаче окисляющимся веществом (восстановителем) валентных электронов окислителю, который принимая электроны, восстанавливается:

Окислителями называют атомы, молекулы или ионы (вещества), в которых центральный элемент принимает электроны на свой внешний энергетический уровень:



Процесс присоединения окислителями электронов называется **восстановлением**. Окислители, принимая электроны, понижают свою степень окисления.

Восстановителями называются атомы, молекулы, ионы (вещества), в которых элемент отдает электроны со своего валентного уровня:



Процесс отдачи восстановителями электронов называют окислением и таким образом, восстановители окисляются и переходят в свою окисленную форму.

Восстановители, отдавая электроны, повышают свою степень окисления. Окисление всегда сопровождается восстановлением; а восстановление всегда связано с окислением.

Следовательно, окисление невозможно без одновременно протекающего восстановления, и наоборот; восстановление одного соединения невозможно без одновременного окисления другого. Таким образом, окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов - окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно, числу электронов, принимаемых окислителем, т.е. реакция в целом должна быть электронейтральной.

Для того чтобы протекала реакция окисления-восстановления, необходимо присутствие атомов, молекул или ионов, взаимно противоположных по своей способности отдавать или присоединять электроны. Это можно установить, зная строение атомов и молекул, зная величины ионизационных, окислительно-восстановительных или изобарно-изотермических потенциалов атомов, молекул или ионов, а также средство к электрону и электроотрицательность атомов.

Группа восстановителей

Восстановителями могут быть нейтральные атомы металлов; положительно заряженные ионы металлов, способные повышать свою степень окисления; отрицательно заряженные ионы неметаллов; сложные ионы и молекулы, содержащие центральные атомы в состоянии промежуточной степени окисления:

1. Типичными восстановителями являются металлы.

Сильными являются атомы металлов с малым потенциалом ионизации: щелочные и щелочноземельные металлы, а также Zn, Al, Fe и другие. Самым сильным восстановителем является франций. Такие металлы как Ag, Au, Cu, Rh, Yr, Os, Ru, Pt, Pd химически малоактивны, т.е. трудно окисляются.

2. Положительно заряженные ионы металлов в низшей степени окисления. К ним относятся такие ионы металлов, кото-

рые при взаимодействии с сильными окислителями, могут еще повышать свою степень окисления: Cu^{+1} , Au^{+1} , Tl^{+1} , Sn^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} и Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+2} и другие.

3. Отрицательно заряженные ионы неметаллов.

К данной группе восстановителей относятся ионы бескислородосодержащих кислот: HCl , HBr , HI , H_2Se , H_2Te и их соли; ряд соединений NH_3 и NH_4^+ , PH_3 , AsH_3 , гидразин (N_2H_4) и гидроксиламин (NH_2OH) и их соли. Обладает сильными восстановительными свойствами и ион водорода с отрицательной степенью окисления (H^-), т.е. гидриды металлов $\text{Ca}^{2+}\text{H}_2^{-1}$, а также полисульфиды $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ $x=1-8$.

4. Сложные молекулы и ионы, содержащие центральные атомы элемента в низшей положительной степени окисления

S^{+4}O_2 , $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ и ее соли;

Se^{+4}O_2 , H_2SeO_3 и селениты;

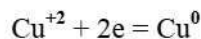
TeO_2 и H_2TeO_3 и теллуриты;

N^{+2}O , N^{+4}O_2 , HN^{+3}O_2 и ее соли;

AsO_3^{3-} и AsO_2^{1-} ; SbO_2^- и SbO^- ; CrO_2^- , а также CO , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, политионовые кислоты $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x=2-6$) и их соли.

5. Многие органические соединения проявляют восстановительные свойства: углеводороды (предельные, непредельные и ароматические), а также спирты, альдегиды, кислоты, углеводы и т.п.

6. Электрический ток. На катоде происходит восстановление:

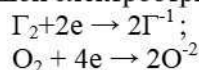


Группа окислителей

Окислителями могут быть нейтральные атомы и молекулы, максимально положительно заряженные центральные атомы неметаллов и металлов; положительно заряженные ионы водорода (H^{+1}) в некоторых кислотах, щелочах и воде.

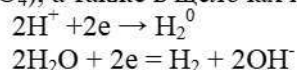
1. Окислителями являются простые соединения неметаллов.

Сильными окислителями являются галогены и кислород, которые характеризуются большим сродством к электрону или большой электроотрицательностью



Самыми слабыми окислителями являются атомы элементов четвертой группы главной подгруппы - это С и Si. В главных подгруппах окислительные свойства уменьшаются сверху вниз, это касается VII и V групп.

2. Ионы водорода: в кислотах (кроме HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}}$ и H_2SeO_4), а также в щелочах и воде:



3. Все максимально положительно заряженные атомы центральных элементов, как неметаллов, так и металлов, проявляют окислительные свойства: HClO_4 , BrO_4^{-} , JO_4^{-} , $\text{H}_2^{+6}\text{SO}_{4 \text{ конц}}$, $\text{H}_2\text{Se}^{+6}\text{O}_4$, HNO_3 , $\text{HMn}^{+7}\text{O}_4$, MnO_4^{2-} , H_2CrO_4 и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NaBiO_3 , PbO_2 , Pb_3O_4 а также HClO , HClO_3 и их соли.

4. Электрический ток. На аноде происходит окисление:
 $2\text{Cl}^{-} - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$

4.2.2 Окислительно-восстановительные реакции с участием перманганата калия

В зависимости от среды (кислая, нейтральная, щелочная) перманганат калия, выступая в качестве окислителя, дает различные продукты восстановления, рис. 8.

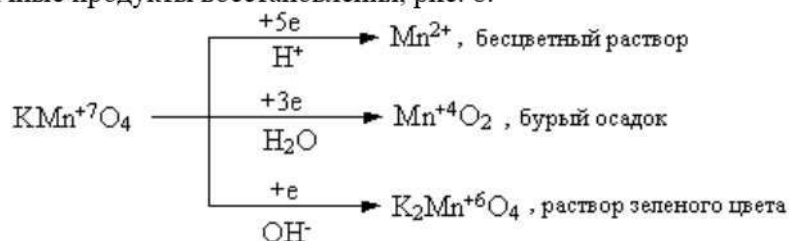


Рис. 8 – Образование продуктов восстановления перманганата калия в различных средах

4.2.3 Группа соединений, обладающих окислительно-восстановительной двойственностью

К данной группе могут относиться как атомы элементов простых веществ, так и вещества, в которых центральные элементы проявляют промежуточные положительные и отрицательные степени окисления, способные как увеличивать, так и уменьшать их в зависимости от второго компонента.

1) Атомы простых веществ неметаллов: J_2 , S, Se, N_2 , P, As.

В присутствии сильных окислителей они могут окисляться, переходя в положительные степени окисления, а при наличии сильных восстановителей (металлов) проявляются окислительные свойства.

2) Атомы центральных элементов в химических соединениях, имеющие отрицательные промежуточные степени окисления, также могут проявить окислительно-восстановительную двойственность: гидразин (N_2H_4) и его соли; гиороксиламин (NH_2OH) и его соли; производные этиленового и ацетиленового ряда; H_2O_2 - пероксид водорода.

3) Атомы центральных элементов в химических соединениях, имеющие промежуточные положительные степени окисления могут также проявлять окислительно-восстановительную двойственность: $S^{+4}O_2$, $H_2S^{+4}O_3$ и сульфиты; $N^{+2}O$, $HN^{+3}O_2$ и нитриты; производные трехвалентного мышьяка, сурьмы, висмута; Ge^{+2} , Sn^{+2} , Fe^{+2} и Cu^{+1} .

4.2.4 Уравнивание окислительно-восстановительных реакций

При уравнивании окислительно-восстановительных реакций исходят из того, что количество электронов, отданных восстановителем, равно количеству электронов, присоединенных окислителем, т.е. реакция в целом должна быть электронейтральной.

Применяются в основном два метода:

1) метод электронных схем (электронного баланса), основанный на определении общего количества электронов, перемещающихся от восстановителя к окислителю.

2) метод молекулярно-ионно-электронных схем (метод полуреакций), предусматривающий реальное состояние молекулярно-ионных уравнений и для процесса окисления, и для процесса восстановления с последующим суммированием их в общее молекулярно-ионное уравнение.

Уравнивание окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

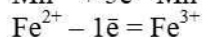
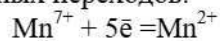
Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, считая, что известны не только исходные вещества, но и продукты реакции:



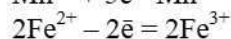
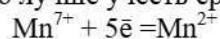
В первую очередь, необходимо определить и записать величины степеней окисления для тех атомов, которые изменяют их в процессе реакций.

Степени окисления изменяются у марганца от 7^+ до 2^+ и у железа от 2^+ до 3^+ .

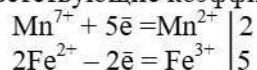
Составляем для марганца и железа следующие схемы электронных переходов:



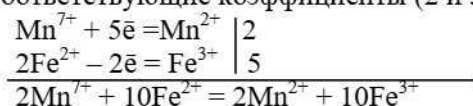
Поскольку в правой части уравнения реакции железо входит в состав молекулы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащей два атома железа, то это лучше учесть сразу в электронной схеме:



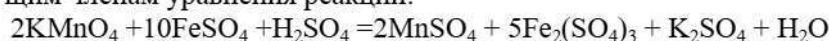
Учитывая равенство числа отданных и принятых электронов, находим наименьшее общее кратное между числом принимаемых и отдаваемых электронов (оно составляет 10) и ставим соответствующие коэффициенты:



Затем суммируем левые и правые части этих схем, учитывая соответствующие коэффициенты (2 и 5):

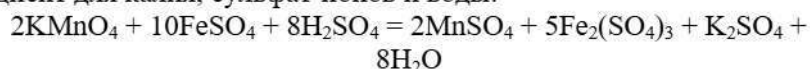


Полученные коэффициенты подставляем к соответствующим членам уравнения реакции:



На этом этапе уравнен только окислительно-восстановительный процесс.

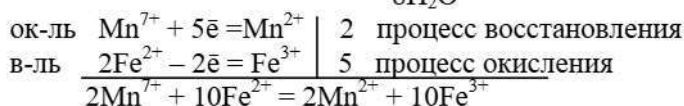
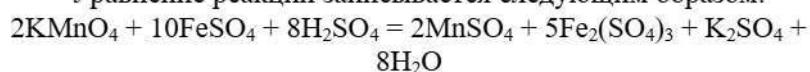
Далее производим уравнивание этой реакции как обычной реакции обмена. Если реакция протекает в кислой среде, то сначала уравнивают катионы, затем кислотные остатки и после этого воду. Если реакция протекает в щелочной среде, то сначала уравнивают кислотные остатки, затем катионы и воду. В данном случае среда кислая, поэтому последовательно находим коэффициент для калия, сульфат-ионов и воды:



Проверка правильности составленного уравнения производится по содержанию в исходных и полученных веществах атомов элемента, который до этого специально уравниванию не подвергался (чаще всего кислорода).

Следует отметить, что при подсчете количества атомов кислорода в левой и правой частях уравнения реакции можно не считать (в нашем случае) тот кислород, который входит в состав сульфат-ионов, т.к. он уже был учтен. Поэтому подсчитаем только кислород, входящий в состав молекул перманганата (8) и в состав молекул воды (тоже 8).

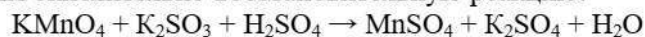
Уравнение реакции записывается следующим образом:



Метод ионно-электронных полуреакций

Этот метод рассматривает изменения зарядов ионов и молекул, реально существующих в растворах, поэтому при его использовании возникает более правильное представление о процессах окисления и восстановления в растворах. При составлении молекулярно-ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций малорастворимые, малодиссоциированные и летучие соединения следует писать в виде молекул, т.е. придерживаться правил написания реакций в молекулярно-ионном виде.

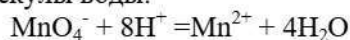
Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию:



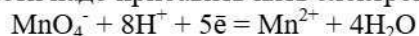
KMnO_4 , K_2SO_3 , H_2SO_4 , MnSO_4 и K_2SO_4 – сильные электролиты диссоциируют на ионы: K^+ , MnO_4^- , SO_3^{2-} , H^+ , Mn^{2+} , SO_4^{2-} .

H_2O является слабым электролитом, поэтому в ионном уравнении записывается в виде молекулы.

Перманганат-ион (MnO_4^-) в кислой среде переходит в катион Mn^{2+} , а четыре атома кислорода с ионами H^+ (среда кислая) образуют четыре молекулы воды:



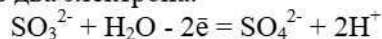
Чтобы в левой и правой частях схемы было равное число зарядов, к левой части надо прибавить пять электронов.



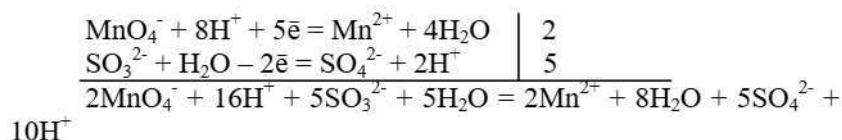
Теперь в этой схеме соблюдается и закон сохранения массы веществ, и закон сохранения зарядов. Ион MnO_4^- является окислителем.

В данной реакции ион SO_3^{2-} восстановитель переходит в SO_4^{2-} при этом восстановитель присоединяет атом кислорода из воды по схеме: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

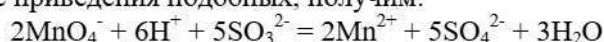
Для соблюдения равенства зарядов необходимо из левой части схемы вычесть два электрона:



Уравниваем количество отданных и принятых электронов и суммируем оба равенства:



После приведения подобных, получим:

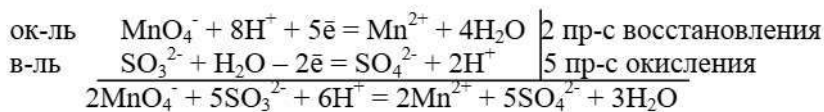
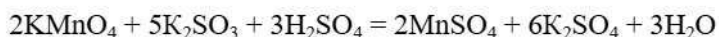


Таким образом, в этой реакции на восстановление двух ионов MnO_4^- расходуется пять ионов SO_3^{2-} и шесть ионов водорода, при этом образуется два катиона Mn^{2+} , пять ионов SO_4^{2-} и три молекулы воды.

Полученные коэффициенты переносим в уравнение реакции:



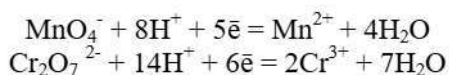
Всю реакцию запишем следующим образом:



При использовании метода полуреакций учитывают не только изменение заряда иона, но и изменение состава иона, что связано с участием молекул воды, ионов H^+ к OH^- .

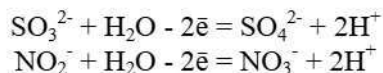
В кислой среде в реакциях принимают участие ионы H^+ и молекулы воды. Окислитель теряет кислород, взаимодействуя с ионами H^+ с образованием H_2O .

Например:



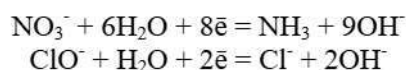
Восстановитель присоединяет кислород из воды, образуя ионы водорода.

Например:



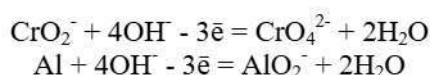
В щелочной среде в реакциях принимают участие ионы и молекулы воды. Окислитель теряет кислород, взаимодействуя с водой с образованием ионов OH^- .

Например:



Восстановитель присоединяет кислород из ионов OH^- , образуя воду.

Например:



В нейтральной среде, окислители и восстановители взаимодействуют с молекулами H_2O , образуя соответственно ионы OH^- или H^+ .

Например, схема для окислителей:

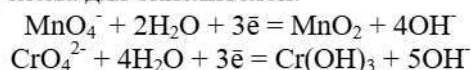
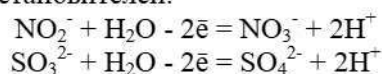


Схема для восстановителей:



В таблице 1 приведены электронно-ионные схемы взаимодействия некоторых окислителей и восстановителей в водных растворах.

Молекулярно-ионные электронные схемы имеют преимущество перед электронными, т.к. показывают роль ионов H^+ , ионов OH^- и молекул H_2O в окислительно-восстановительных реакциях и отображают реально идущие процессы. Однако этот метод неприменим для уравнивания окислительно-восстановительных реакций, протекающих не в растворах, а в твердой фазе.

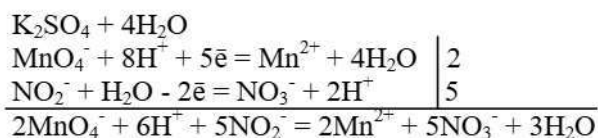
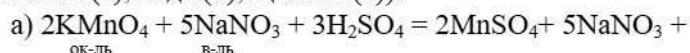
Таблица 1 – Электронно-ионные схемы взаимодействия окислителя и восстановителя в растворах.

Окислитель (1,2) Восстановитель (3,4)	СРЕДА	
	кислая	нейтральная
1. Окислитель, содержащий кислород	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = 2\text{Cr(OH)}_3 + 8\text{OH}^-$
2. Окислитель, не содержащий кислород	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{PH}_3$	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$
3. Восстановитель, содержащий кислород	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
4. Восстановитель, не содержащий кислород	$\text{H}_2\text{S} - 2\bar{e} = \text{S} + 2\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{S} - 2\bar{e} = \text{S} + 2\text{H}^+$

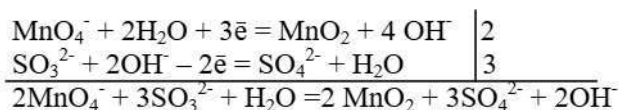
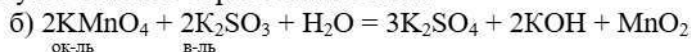
4.2.5 Типы окислительно-восстановительных реакций

I. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав молекул различных соединений.

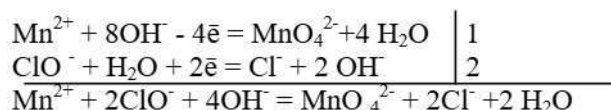
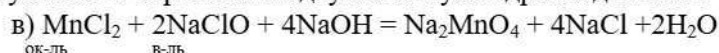
1) Реакции, в которых одно вещество является окислителем, другое - восстановителем, а третье служит для солеобразования (кислота (а), вода (б), щелочь (в)).



Из уравнений видно, что 3 молекулы серной кислоты участвуют только в образовании солей.



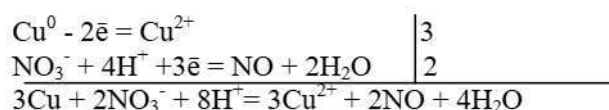
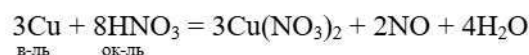
Как видно из уравнения реакции, одна молекула воды принимает участие в образовании двух молекул гидроксида калия.



Из уравнения реакции следует, что четыре молекулы гидроксида натрия служат для образования солей.

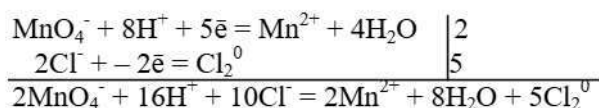
2) Реакции, в которых принимают участие два вещества (окислитель и восстановитель), одно из которых выполняет одновременно и функции солеобразователя.

а) Окислитель выполняет также роль солеобразователя:



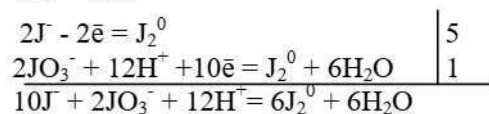
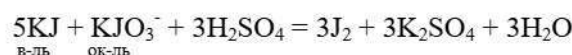
Из ионно-электронных схем видно, что две молекулы азотной кислоты окисляют три атома меди, образуя две молекулы NO, а шесть молекул HNO₃ дополнительно расходуются на образование трех молекул Cu(NO₃)₂.

б) Восстановитель выполняет также функции солеобразователя:

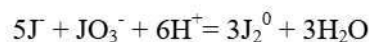


Отсюда видно, что две молекулы перманганата калия окисляют десять молекул HCl, образуя пять молекул Cl₂, а еще шесть молекул соляной кислоты расходуются при этом на образование двух молекул хлорида калия и хлорида марганца.

3) Реакции, в которых восстановителем и окислителем являются различные атомы одного и того же элемента, но входящие в состав различных веществ:

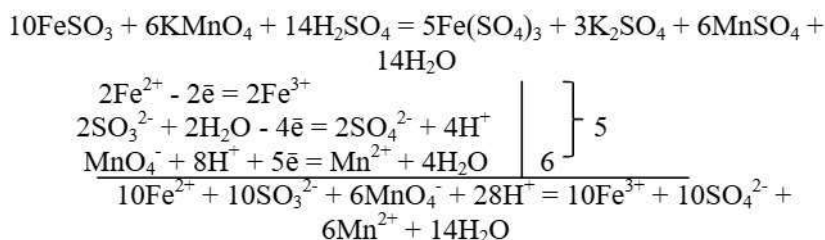


После сокращения на 2, получим:



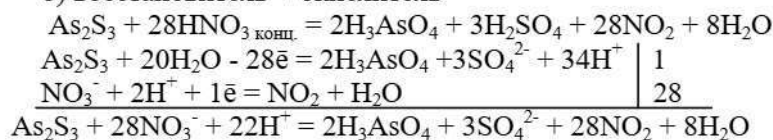
4) Реакции, в которых принимает участие вещество, содержащее несколько восстановителей:

а) восстановитель + окислитель + солеобразователь:



В этом случае нужно считать общее число электронов, отдаваемых восстановителями (Fe^{2+} и SO_3^{2-}), которое должно равняться числу электронов, принимаемых окислителем.

б) восстановитель + окислитель

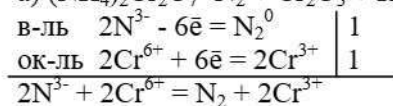


Поскольку сульфид мышьяка (III) - плохо растворимое соединение, его следует писать в молекулярном виде; мышьяковая кислота - слабый электролит, записывают также в молекулярном виде; серная кислота - сильный электролит, записывают в ионном виде.

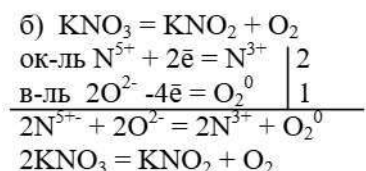
II. Реакции внутримолекулярного окисления – восстановления

К этому типу реакций относятся такие реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав молекулы, но являются атомами разных элементов. Например, реакции термического разложения:

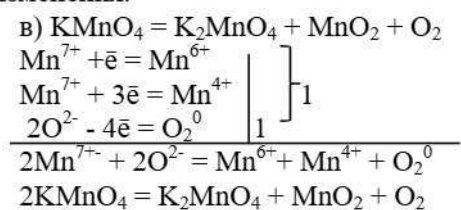
а) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$



В этой реакции два атома азота N^{3-} и два атома хрома Cr^{6+} изменяют свои степени окисления соответственно до N^0 и Cr^{3+} .



В этой реакции из шести атомов кислорода только два атома изменяют свою степень окисления, а четыре атома остаются без изменения.



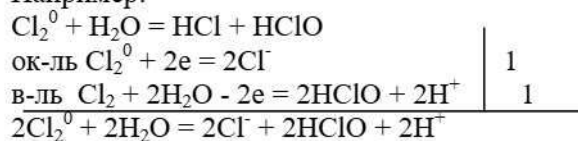
Mn^{7+} восстанавливается в этой реакции по двум направлениям (до Mn^{6+} и Mn^{4+}), два атома кислорода из восьми участвуют в окислительно-восстановительном процессе с образованием молекулы O_2 .

Реакции подобного типа следует уравнивать методом электронного баланса.

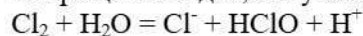
III. Реакции диспропорционирования

В таких реакциях функцию окислителя и восстановителя выполняют атомы одного и того же элемента с одинаковой степенью окисления, а переходят в атомы с различной степенью окисления.

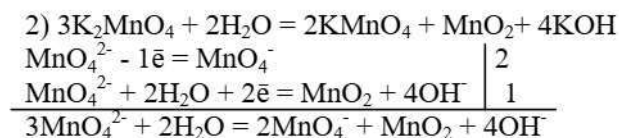
Например:



Сокращаем на два, получим:



Из электронных схем видно, что одни молекулы Cl_2 проявляют свойства окислителя, а другие молекулы Cl_2 - восстановителя.

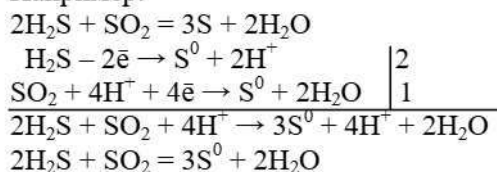


В этой реакции два манганат-иона MnO_4^{2-} выполняют роль восстановителя, отдавая по одному электрону, а один ион MnO_4^{2-} , присоединяя два электрона, является окислителем.

IV. Реакции контрпропорционирования

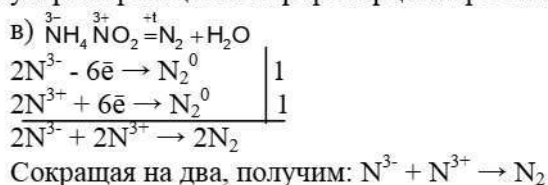
Это реакции, в которых участвуют атомы одного и того же элемента с разными степенями окисления разных веществ, в результате продуктом окислительно-восстановительного процесса является вещество с промежуточной степенью окисления атомов данного элемента:

Например:



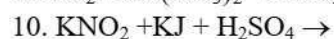
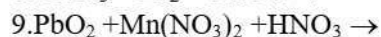
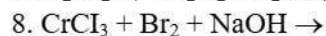
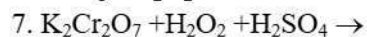
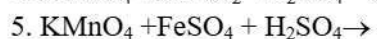
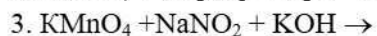
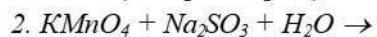
В этой реакции две молекулы сероводорода H_2S вступают во взаимодействие с одной молекулой диоксида серы (IV) SO_2 , и образуется три молекулы элементарной серы S^0 .

Существуют реакции смешанного типа: например, внутри-молекулярная реакция контрпропорционирования:



Вопросы для самопроверки:

1. В чем сущность окислительно-восстановительных реакций?
2. Дайте определение понятиям «окислитель» и «восстановитель».
3. Перечислите важнейшие окислители и восстановители.
4. Охарактеризуйте основные типы окислительно-восстановительных реакций.
5. Перечислите и охарактеризуйте способы уравнивания окислительно-восстановительных реакций.
6. Укажите влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций.
7. Охарактеризуйте поведение перманганат-иона в различных средах.
8. Что такое окислительно-восстановительная двойственность?
9. Охарактеризуйте внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.
10. Составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций с использованием метода полуреакций и укажите окислитель и восстановитель.



4.3 Тепловые эффекты реакций. Закон Гесса Экзо- и эндотермические процессы

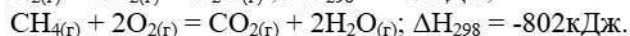
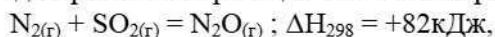
Протекание химических реакций сопровождается поглощением или выделением теплоты. *Экзотермической* называют реакцию, протекающую с выделением теплоты в окружающую среду, а *эндотермической* – с поглощением теплоты из окружающей среды.

Многие процессы в промышленности и в лабораторной практике протекают при постоянных давлении и температуре ($T=\text{const}$, $p=\text{const}$). Энергетической характеристикой этих процессов является изменение энтальпии:

$$Q_p = -\Delta H.$$

Для процессов, протекающих при постоянных объеме и температуре ($T=\text{const}$, $V=\text{const}$) $Q_v = -\Delta U$.

Для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, а в случае протекания эндотермической реакции $\Delta H > 0$. Например,



Химические уравнения, в которых дополнительно указывается тепловой эффект реакции (величина ΔH процесса), а также агрегатное состояние веществ и температура, называются *термохимическими* уравнениями.

В термохимических уравнениях отмечают фазовое состояние и аллотропные модификации реагентов и образующихся веществ: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое; $S_{(\text{ромб})}$, $S_{(\text{монокл})}$, $C_{(\text{графит})}$, $C_{(\text{алмаз})}$ и т.д.

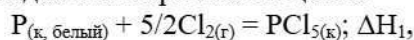
Энергетические явления, сопровождающие физические и химические процессы изучает *термохимия*. Основным законом термохимии является закон, сформулированный русским ученым Г.И. Гессом в 1840 году.

Закон Гесса: изменение энтальпии процесса зависит от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути протекания процесса.

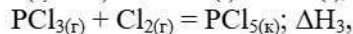
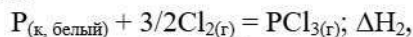
При рассмотрении термохимических эффектов часто вместо понятия «изменение энтальпии процесса» используют выра-

жение «энтальпия процесса», подразумевая под этим понятием величину ΔH . Неправильно использовать при формулировке закона Гесса понятие «тепловой эффект процесса», поскольку величина Q в общем случае не является функцией состояния. Как выше было указано, только при постоянном давлении $Q_p = -\Delta H$ (при постоянном объеме $Q_v = -\Delta U$).

Так, образование PCl_5 можно рассматривать как результат взаимодействия простых веществ:



или как результат процесса, протекающего в несколько стадий:

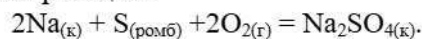


или суммарно:



Энтальпии образования веществ

Энтальпией образования называется энтальпия процесса образования вещества в данном агрегатном состоянии из простых веществ, находящихся в устойчивых модификациях. Энтальпией образования сульфата натрия, например, является энтальпия реакции:



Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

Поскольку тепловой эффект реакции зависит от состояния веществ, температуры и давления, то при проведении термохимических расчетов условились использовать **стандартные энтальпии образования** – энтальпии образования веществ, находящихся при данной температуре в стандартном состоянии. В качестве стандартного состояния для веществ, находящихся в конденсированном состоянии принято реальное состояние вещества при данной температуре и давлении 101,325 кПа (1 атм). В справочниках обычно приводятся стандартные энтальпии образования веществ при температуре 25°C (298K), отнесенные к 1 моль вещества ($\Delta H_f^\circ_{298}$). Стандартные энтальпии

образования некоторых веществ при $T=298\text{K}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Стандартные энтальпии образования (ΔH_f°) некоторых веществ

Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	Вещество	ΔH_f° , кДж/моль
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	$\text{NO}_{(\text{г})}$	+91,3
$\text{NH}_{3(\text{г})}$	-45,9	$\text{NO}_{2(\text{г})}$	+34,2
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,5	$\text{NaCl}_{(\text{к})}$	-411,1
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	$\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$	-1387,2
$\text{CaO}_{(\text{к})}$	-635,1	$\text{CaCO}_{3(\text{к})}$	-1206,8

Стандартные энтальпии образования большинства сложных веществ являются отрицательными величинами. Для небольшого числа неустойчивых веществ $\Delta H_f^\circ > 0$. К числу таких веществ, в частности, относятся оксид азота(II) и оксид азота(IV).

Расчет тепловых эффектов химических реакций

Для расчета энтальпий процессов используется следствие из закона Гесса.

Формулировка следствия из закона Гесса:

Энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Рассчитаем энтальпию разложения карбоната кальция. Процесс описывается следующим уравнением:



Энтальпия этой реакции будет равна сумме энтальпий образования оксида кальция и углекислого газа за вычетом энтальпии образования карбоната кальция:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298}(\text{CaO}_{(\text{к})}) + \Delta H^\circ_{298}(\text{CO}_{2(\text{г})}) - \Delta H^\circ_{298}(\text{CaCO}_{3(\text{к})}).$$

Используя данные таблицы 2, получаем:

$$\Delta H^\circ_{298} = -635,1 - 393,5 + 1206,8 = +178,2 \text{ кДж}.$$

Из полученных данных следует, что рассматриваемая реакция является эндотермической, т.е. протекает с поглощением тепла.

Реакция $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(к)} = \text{CaCO}_{3(к)}$ сопровождается выделением теплоты. Ее энтальпия окажется равной

$$\Delta H^\circ_{298} = -1206,8 + 635,1 + 393,5 = -178,2 \text{ кДж.}$$

4.4 Скорость химических реакций

Раздел химии, в котором рассматриваются скорость и механизмы химических реакций называется *химической кинетикой*. Одним из ключевых понятий в химической кинетике является скорость химической реакции.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

Рассмотрим следующий процесс:



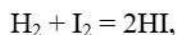
Пусть в какой-то момент времени t_1 концентрация вещества А равна величине c_1 , а в момент t_2 – величине c_2 . За промежуток времени от t_1 до t_2 , изменение концентрации составит $\Delta c = c_2 - c_1$. Средняя скорость реакции равна:

$$v = -\frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Знак минус ставится потому, что по мере протекания реакции ($\Delta t > 0$) концентрация вещества уменьшается ($\Delta c < 0$), в то время, как скорость реакции является положительной величиной.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий протекания реакций: концентрации, температуры, присутствия катализатора, давления (для газовых реакций) и некоторых других факторов. В частности, при увеличении площади соприкосновения веществ скорость реакции увеличивается. Скорость реакции также возрастает при увеличении скорости перемешивания реагирующих веществ.

Численное значение скорости реакции зависит также от того, по какому компоненту рассчитывается скорость реакции. Так, например, скорость процесса



рассчитанная по изменению концентрации HI в два раза больше скорости реакции, вычисленной по изменению концентрации реагентов H₂ или I₂.

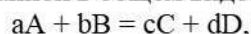
Зависимость скорости реакции от концентрации.

Порядок и молекулярность реакции

Основной закон химической кинетики – *закон действующих масс* – устанавливает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции, записанной в общем виде:



зависимость скорости реакции от концентрации имеет вид:

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b.$$

В данном кинетическом уравнении k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости*; $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$ – концентрации веществ А и В. Константа скорости реакции k зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентраций. Коэффициенты α и β находят из экспериментальных данных.

Сумма показателей степеней в кинетических уравнениях называется общим *порядком* реакции.

Молекулярность реакции определяется числом частиц, одновременным соударением которых осуществляется элементарный акт химического взаимодействия.

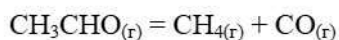
Элементарный акт (элементарная стадия) – единичный акт взаимодействия или превращения частиц (молекул, ионов, радикалов) в другие частицы. Для элементарных реакций молекулярность и порядок реакции совпадают. Если процесс многостадиен и поэтому запись уравнения реакции не раскрывает ме-

ханизма процесса, порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью.

Химические реакции подразделяют на простые (одностадийные) и сложные, протекающие в несколько стадий.

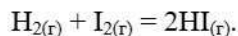
Мономолекулярная реакция – это реакция, в которой элементарный акт представляет собой химическое превращение одной молекулы.

Например:



Бимолекулярная реакция – реакция, элементарный акт в которой осуществляется при столкновении двух частиц.

Например:



Тримолекулярная реакция – простая реакция, элементарный акт которой осуществляется при одновременном столкновении трех молекул.

Например:



Установлено, что одновременное столкновение более чем трех молекул, приводящее к образованию продуктов реакции, практически невозможно.

Закон действующих масс не распространяется на реакции, протекающие с участием твердых веществ, поскольку их концентрации постоянны и они реагируют лишь на поверхности. Скорость таких реакций зависит от величины поверхности соприкосновения между реагирующими веществами.

Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химических реакций при повышении температуры возрастает. Это увеличение вызвано возрастанием кинетической энергии молекул.

В 1884 году голландский химик Вант-Гофф сформулировал правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химических реакций увеличивается в 2-4 раза.

Правило Вант-Гоффа записывается в виде:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где V_{t_1} и V_{t_2} - скорости реакции при температурах t_1 и t_2 ; γ - температурный коэффициент скорости, равный 2 - 4.

Правило Вант-Гоффа используется для приближенной оценки влияния температуры на скорость реакции. Более точное уравнение, описывающее зависимость константы скорости реакции от температуры, предложил в 1889 году шведский ученый С. Аррениус:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

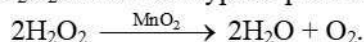
В уравнении Аррениуса: A – константа, E – энергия активации (Дж/моль); T – температура, К.

Согласно Аррениусу не все столкновения молекул приводят к химическим превращениям. Лишь молекулы, обладающие некоторой избыточной энергией способны прореагировать. Эта избыточная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся частицы, чтобы между ними произошла реакция, называется *энергией активации*.

Понятие о катализе и катализаторах

Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции, но остающееся химически неизменным по окончании реакции.

Одни катализаторы ускоряют реакцию, другие, называемые **ингибиторами**, замедляют ее протекание. Например, добавление в качестве катализатора небольшого количества MnO_2 к пероксиду водорода H_2O_2 вызывает бурное разложение:



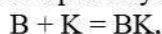
В присутствии небольших количеств серной кислоты наблюдается уменьшение скорости разложения H_2O_2 . В этой реакции серная кислота выступает в роли ингибитора.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества или образует самостоятельную фазу, различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*.

Гомогенный катализ

В случае гомогенного катализа реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, например, газообразной. Механизм действия катализатора основан на том, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных соединений.

Рассмотрим механизм действия катализатора. В отсутствие катализатора реакция $A + B = AB$ протекает очень медленно. Катализатор образует с исходными веществами (например, с веществом B) реакционноспособный промежуточный продукт:

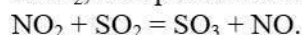
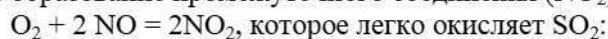


который энергично реагирует с другим исходным веществом с образованием конечного продукта реакции:



Гомогенный катализ имеет место, например, в процессе окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI), который происходит в присутствии оксидов азота.

Гомогенная реакция $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ в отсутствие катализатора идет очень медленно. Но при введении катализатора (NO) происходит образование промежуточного соединения (NO_2):



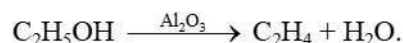
Энергия активации последнего процесса очень мала, поэтому реакция протекает с высокой скоростью. Таким образом, действие катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции.

Гетерогенный катализ

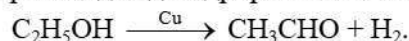
При гетерогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазах. Катализатор обычно находится в твердом, а реагирующие вещества в жидком или газообразном состояниях. При гетерогенном катализе ускорение

процесса обычно связано с каталитическим действием поверхности катализатора.

Катализаторы отличаются избирательностью (селективностью) действия. Так, например, в присутствии катализатора оксида алюминия Al_2O_3 при 300°C из этилового спирта получают воду и этилен:



При той же температуре, но в присутствии в качестве катализатора меди Cu , происходит дегидрирование этилового спирта:



Небольшие количества некоторых веществ снижают или даже полностью уничтожают активность катализаторов (отравление катализаторов). Такие вещества называются *каталитическими ядами*. Например, кислород вызывает обратимое отравление железного катализатора при синтезе NH_3 . Восстановить активность катализатора можно путем пропускания очищенной от кислорода свежей смеси азота и водорода. Сера также вызывает необратимое отравление катализатора при синтезе NH_3 . Его активность пропусканием свежей смеси $\text{N}_2 + \text{H}_2$ восстановить уже не удастся.

Вещества, усиливающие действие катализаторов реакции, называются *промоторами*, или *активаторами* (промотирование платиновых катализаторов, например, производится путем добавок железа или алюминия).

Более сложен механизм гетерогенного катализа. Для его объяснения используется адсорбционная теория катализа. Поверхность катализатора неоднородна, поэтому на ней имеются так называемые активные центры. На активных центрах происходит адсорбция реагирующих веществ. Последний процесс вызывает сближение реагирующих молекул и повышение их химической активности, так как у адсорбированных молекул ослабляется связь между атомами, увеличивается расстояние между атомами.

С другой стороны, считают, что ускоряющее действие катализатора в гетерогенном катализе связано с тем, что реагиру-

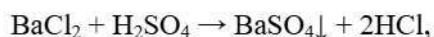
ющие вещества образуют промежуточные соединения (как и в случае гомогенного катализа), что приводит к снижению энергии активации.

4.5 Химическое равновесие. Необратимые и обратимые процессы

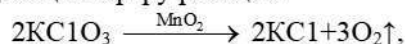
Реакции, протекающие только в одном направлении и завершающиеся полным превращением исходных веществ в конечные вещества, называются *необратимыми*.

Необратимыми, т.е. протекающими до конца, являются реакции в которых

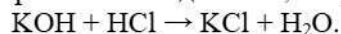
- образуется малорастворимое соединение, выпадающее в осадок:



- выделяется газ, покидающий сферу реакции:

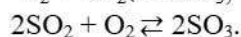
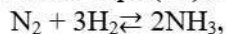


- образуется малодиссоциированное соединение, например, H_2O :



Химические реакции, которые могут идти в противоположных направлениях, называются *обратимыми*.

Типичными обратимыми реакциями является реакция синтеза аммиака и окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI):



При написании уравнений обратимых реакций вместо знака равенства ставят две стрелки ($\rightleftharpoons$), направленные в противоположные стороны.

В обратимых реакциях скорость прямой реакции в начальный момент времени имеет максимальное значение, которое убывает по мере уменьшения концентрации исходных реагентов. Напротив, обратная реакция вначале имеет минимальную скорость, возрастающую по мере увеличения концентрации продуктов. В результате, наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакции становятся равны между собой и в системе устанавливается химическое равновесие.

Химическое равновесие

Состояние системы реагирующих веществ, при котором скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*.

Химическое равновесие называется также истинным равновесием. Помимо равенства скоростей прямой и обратной реакций, истинное (химическое) равновесие характеризуется следующими признаками:

- неизменность состояния системы вызвана протеканием прямой и обратной реакции, то есть равновесное состояние является динамическим;

- состояние системы остается неизменным во времени, если на систему не оказывается внешнее воздействие;

- любое внешнее воздействие вызывает смещение равновесия системы; однако, если внешнее воздействие снимается, то система снова возвращается в исходное состояние;

- состояние системы одинаково независимо от того, с какой стороны система подходит к равновесию – со стороны исходных веществ или со стороны продуктов реакции.

От истинного следует отличать *кажущееся равновесие*. Так, например, смесь кислорода и водорода в закрытом сосуде при комнатной температуре может сохраняться сколь угодно долго. Однако инициирование реакции (электрический разряд, ультрафиолетовое облучение и др.) вызывает необратимое протекание реакции образования воды.

Принцип Ле Шателье

Влияние изменения внешних условий на положение равновесия определяется *принципом Ле Шателье* (Франция, 1884 год):

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производить какое-либо внешнее воздействие, то равновесие в системе сместится в сторону ослабления этого воздействия.

Принцип Ле Шателье применим не только к химическим процессам, но и к физическим, таким как кипение, кристаллизация, растворение и т. д.

Рассмотрим влияние различных факторов на химическое равновесие на примере реакции синтеза аммиака:



Влияние концентрации на химическое равновесие

В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции. Увеличение же концентрации продуктов реакции смещает равновесие в сторону образования исходных веществ.

В рассмотренном выше процессе синтеза аммиака введение в равновесную систему дополнительных количеств N_2 или H_2 вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация этих веществ уменьшается, следовательно, происходит сдвиг равновесия в сторону образования NH_3 . Увеличение концентрации аммиака смещает равновесие в сторону исходных веществ.

Катализатор одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакции, поэтому введение катализатора не влияет на сдвиг химического равновесия.

Влияние температуры на химическое равновесие

При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции.

Степень смещения равновесия определяется абсолютной величиной теплового эффекта: чем больше величина ΔH реакции, тем значительнее влияние температуры.

В рассматриваемой реакции синтеза аммиака повышение температуры сместит равновесие в сторону исходных веществ.

Влияние давления на химическое равновесие

Изменение давления оказывает влияние на химическое равновесие с участием газообразных веществ. Согласно принципу Ле Шателье, повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением объема газообразных веществ, а понижение давления сдвигает равновесие в противоположную сторону.

Реакции синтеза аммиака протекает с уменьшением объема системы (в левой части уравнения находится четыре объема, в правой – два). Поэтому повышение давления смещает равновесие в сторону образования аммиака. Уменьшение давления сместит равновесие в обратную сторону. Если в уравнении обратимой реакции число молекул газообразных веществ в правой и левой частях равны (реакция протекает без изменения объема газообразных веществ), то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

Вопросы для самопроверки:

1. Какие реакции называются: а) экзотермическими; б) эндотермическими?
2. Что называется тепловым эффектом реакции? В каких единицах он выражается?
3. Какие условия называются стандартными?
4. Как формулируется закон Гесса и следствие из него?
5. Что такое «скорость химической реакции»? Чему равна скорость химической реакции?
6. От каких факторов зависит скорость любой химической реакции?
7. Какие реакции называются обратимыми, какие – необратимыми? Приведите примеры.
8. Как влияет температура на химическое равновесие?
9. В какую сторону сместится равновесие реакции $\text{SO}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ при понижении давления?
10. Термохимическое уравнение реакции имеет вид:

$$2 \text{SO}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} ; \Delta H = +197,8 \text{ кДж.}$$
 В какую сторону сместится равновесие этой реакции при понижении температуры?

Раздел 5. ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворы – это однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Химический состав и физические свойства всех частей раствора одинаковы.

5.1 Понятие о растворах. Процесс растворения

Всякий раствор состоит из растворенного вещества (растворенных веществ) и растворителя – среды, в которой это вещество равномерно распределено в виде молекул и ионов. Растворителем обычно считается тот компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если оба компонента раствора до их смешивания находились в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве. Деление на растворитель и растворенное вещество является условным и применяется в основном для жидких растворов.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы. Газообразным раствором является, например, воздух и другие смеси газов. Морская вода – наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде. К твердым растворам принадлежат многие металлические сплавы.

По степени дисперсности различают истинные и коллоидные растворы (коллоидные системы). При образовании истинных растворов растворенное вещество находится в растворителе в виде атомов, молекул или ионов. Размер частиц в таких растворах равен $10^{-7} - 10^{-8}$ см. Коллоидные растворы относятся к гетерогенным системам, в которых частицы одного вещества (дисперсная фаза) равномерно распределены в другом (дисперсионная среда). Размер частиц в дисперсных системах находится в пределах от 10^{-7} см до 10^{-3} и более см.

В аналитической практике наибольшее значение имеют жидкие растворы, в которых растворителем является вода. Все

биохимические и физико-химические процессы в живых организмах, большинства экосистем происходят в водной среде. Лекарственные вещества эффективны лишь в растворенном состоянии. Изучение свойств водных растворов показывает, что их поведение подчиняется ряду законов, которые необходимо учитывать при решении практических задач.

Растворимость веществ зависит от их природы и свойств растворителя, температуры и давления (при растворении газа). Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора при определенных температуре и давлении.

Раствор, содержащий наибольшее количество вещества, которое может раствориться при данной температуре в присутствии нерастворившейся части вещества, называется *насыщенным*. Насыщенный раствор находится в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.

Раствор, который содержит меньшее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе при тех же условиях, называется *ненасыщенным*.

Насыщенные растворы применяют сравнительно редко. В большинстве случаев используют ненасыщенные растворы, содержащие меньше растворенного вещества, чем его содержит при данной температуре насыщенный раствор. При этом растворы с низким содержанием растворенного вещества называются *разбавленными*, с высоким – *концентрированными*. Называя раствор разбавленным или концентрированным, характеризуют лишь сравнительные качества раствора.

Количественно относительный состав раствора задают с помощью концентрации – характеристики раствора, определяющей пропорции, в которых смешаны растворенные вещества и растворитель. В общем случае *концентрация* – это относительное содержание вещества в растворе. Существуют весовые (массовые) и объемные способы выражения концентрации раствора.

Количественная характеристика состава растворов

При работе с растворами необходимо знать их количественный состав, который выражается различными способами. Рассмотрим основные из них.

5.2 Способы выражения концентрации растворов

Массовая доля растворенного вещества - это отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} \text{ д.е.}$$

где $m_{\text{в}}$ - масса растворенного вещества (г), $m_{\text{р}}$ - общая масса раствора (г).

Массовую долю (ω), обычно выражают в долях единицы (д.е.) или в процентах.

$$\omega\% = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} \cdot 100\%$$

Термину "массовая доля" соответствует термин "процентная концентрация" ($C\%$).

Процентная концентрация $C\%$ показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

Например, 20 % раствор NaOH означает, что в 100 г раствора содержится 20 г щелочи NaOH и 80 г воды.

Молярная концентрация ($C_{\text{М}}$) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_{\text{М}} = \frac{v}{V}, \text{ моль/л}$$

где v - число молей растворенного вещества, V - объем раствора в литрах.

$$v = \frac{m}{M}, \text{ тогда } C_{\text{М}} = \frac{m}{M \cdot V} \text{ моль/л,}$$

где m – масса растворенного вещества, M – молярная масса растворенного вещества.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется одномолярным или молярным и обозначает 1м.

1м H_2SO_4 - одномолярный раствор серной кислоты показывает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль H_2SO_4 .

0,1м H_2SO_4 – децимолярный раствор H_2SO_4 показывает, что в 1 л раствора содержит 0,1 моля серной кислоты.

0,01м H_2SO_4 – сантимольный раствор H_2SO_4 .

0,001м H_2SO_4 – миллимолярный раствор H_2SO_4 .

Нормальная концентрация (C_N) показывает, сколько моль-эквивалентов (эквивалентов) растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

$$C_N = \frac{v(\text{э})}{V}, \text{ моль/л}$$

где $v(\text{э})$ - количество моль-эквивалентов растворенного вещества

V - объем раствора, л

$$\text{или } C_N = \frac{m}{\text{Э} \cdot V}, \text{ моль-экв/л}$$

где m - масса растворенного вещества, г;

Э - его эквивалентная масса, г/моль;

V - объем раствора, л.

Раствор, в 1 л которого содержится один моль-эквивалент вещества, называется нормальным или однонормальным и обозначают 1н.

1н H_2SO_4 - однонормальный раствор серной кислоты показывает, что в 1 л раствора содержится 1 моль-эквивалент H_2SO_4 ($\text{Э} = 1/2 \text{ м } \text{H}_2\text{SO}_4$).

Понятие об эквивалентах

В кислотно-щелочных реакциях под *эквивалентом* понимают такое весовое количество вещества, которое взаимодействует с одним молем атомов водорода или замещает такое же количество моль-атомов водорода в реакциях.

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_{\text{к-ты}} &= \frac{M}{\text{основность}}; \quad \mathfrak{E}_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1}; \\ \mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2}; \quad \mathfrak{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3}; \\ \mathfrak{E}_{\text{осн.}} &= \frac{M}{\text{число OH}^-}; \quad \mathfrak{E}_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1}; \\ \mathfrak{E}_{\text{Ba(OH)}_2} &= \frac{M_{\text{Ba(OH)}_2}}{2}; \\ \mathfrak{E}_{\text{соли}} &= \frac{M}{\text{вал. Me} \cdot \text{число ат. Me}}; \\ \mathfrak{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1 \cdot 2} = \frac{M}{2} \end{aligned}$$

Масса одного моль-эквивалента вещества называется эквивалентной массой, и выражается в г/моль.

Нормальная (C_N) и молярная (C_M) концентрации связаны между собой соотношением: $C_N = Z \cdot C_M$.

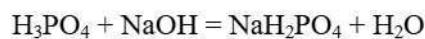
Число, на которое надо разделить молярную массу, чтобы получить эквивалент, называется *числом эквивалентности* (Z).

$$Z_{(\text{HCl})} = 1; \quad Z_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2$$

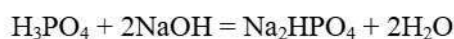
$$f = \frac{1}{Z} \text{ - фактор эквивалентности}$$

Если Z равно 1, то $C_N = C_M$. Это относится к растворам одноосновных кислот (HCl , HNO_3 и т.п.), однокислотных оснований (NaOH , KOH и т.п.), а также к растворам солей, катион и анион которых однозарядны (KCl , NaNO_3 и т.п.). Например, $1\text{M HCl} = 1\text{н HCl}$; $0,5\text{M KOH} = 0,5\text{н KOH}$; $0,01\text{M NaCl} = 0,01\text{н NaCl}$.

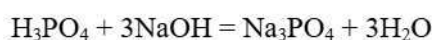
Эквивалентные массы кислот, оснований и солей зависят от реакции, в которой участвует вещество:



$$\mathfrak{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{1} \text{ г/моль,}$$



$$\mathfrak{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} \text{ г/моль,}$$



$$\mathfrak{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} \text{ г/моль,}$$

По закону эквивалентов, вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

В других случаях нормальная концентрация (C_N) выше молярной (C_M) в Z раз. Например, $1\text{м H}_2\text{SO}_4 = 2\text{н H}_2\text{SO}_4$

$$\mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M}{2}; \quad Z = 2; \quad C_N = 2 \cdot C_M$$

5.3 Электролитическая диссоциация

Автором теории является шведский физико-химик Сванте Аррениус. Он обнаружил, что при растворении многих веществ в воде обнаруживается электропроводимость. Например, электрическая лампочка, включенная в электрическую цепь, содержащую два электрода, погруженных в дистиллированную воду, не горит. Это объясняется тем, что вода обладает чрезвычайно малой электрической проводимостью. Однако, эта лампочка загорается, если в воду добавить серную кислоту, едкий натр или поваренную соль (NaCl). Аррениус сделал вывод, что при растворении ряда веществ в полярных жидкостях происходит их распад на положительно и отрицательно заряженные составные части – ионы.

5.3.1 Основные положения теории электролитической диссоциации

Электролитической диссоциацией называется распад электролита на ионы под действием молекул растворителя.

Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, процесс диссоциации является обратимым. В водном растворе слабого электролита происходит не только диссоциация, т.е. процесс распада молекул на ионы, но и обратный процесс – ассоциация, т.е. соединение ионов в молекулы.

Количественно процесс диссоциации характеризуется степенью диссоциации (α) и константой диссоциации (K_d).

Степень диссоциации α – это отношение числа продиссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул.

$$\alpha = \frac{C'}{C_M}, \text{ где}$$

C' – число продиссоциированных молекул

C_M – общее число растворенных молекул.

Степень диссоциации α зависит от природы электролита и растворителя, а также от концентрации раствора. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается.

В зависимости от степени диссоциации α все электролиты подразделяются на три группы: сильные, слабые и средней силы.

К **сильным** электролитам относятся электролиты, у которых $\alpha_{\text{ист}} = 100 \%$, а $\alpha_{\text{каж}} > 30 \%$ ($\alpha_{\text{каж}}$ – экспериментально определяемая степень диссоциации, кажущаяся).

К ним относятся: сильные кислоты (например, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HBr , HI); сильные основания – гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (например, NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2); большинство растворимых в воде солей (например, K_2SO_4 , NaCl , CH_3COONa).

К **слабым** относятся электролиты, у которых $\alpha < 3 \%$: слабые кислоты (например, H_2S , H_2CO_3 , HCN); слабые основания (NH_4OH) и некоторые соли (Hg(CN)_2 , HgCl_2 , CdCl_2). Степень дис-

социации электролитов средней силы составляет от 3 до 30 %. Такими электролитами являются, например, кислоты H_3PO_4 , H_2SO_3 , HF , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, некоторые соли тяжелых металлов.

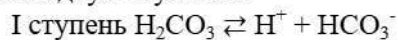
Согласно теории электролитической диссоциации, носителем кислотных свойств являются катионы H^+ . Чем выше степень диссоциации кислоты и чем выше ее концентрация, тем больше в растворе ионов водорода и тем сильнее кислота в химическом отношении. Поэтому в соляной кислоте легко растворяются такие соли, как сульфид цинка ZnS , хромат бария BaCrO_4 , оксалат кальция CaC_2O_4 , которые не растворяются в слабой уксусной кислоте. Сила щелочей также определяется степенью их диссоциации и концентрацией ионов OH^- , создаваемой ими в растворе.

5.3.2 Константа диссоциации. Смещение равновесия процесса диссоциации

Процесс электролитической диссоциации – обратимый процесс, поэтому устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами в растворе. Поэтому можно применить закон действия масс и написать константу равновесия, которая называется константой диссоциации. Например: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Для каждой ступени устанавливается динамическое равновесие, и можно написать выражение константы диссоциации. Например, молекула угольной кислоты H_2CO_3 диссоциирует по двум ступеням:



$$K_{\text{д(I)}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

II ступень $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

$$K_{\text{д(II)}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Также ступенчато диссоциируют и многокислотные основания, например:

I ступень $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{OH}^-$

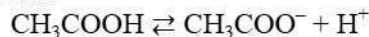
$$K_{\text{д(I)}} = \frac{[\text{MgOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2]} = 1 \cdot 10^{-3}$$

II ступень $\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$

$$K_{\text{д(II)}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{MgOH}^+]} = 5,0 \cdot 10^{-3}$$

Чем меньше $K_{\text{дис}}$ электролита, тем слабее электролит.

Между константой и степенью диссоциации слабого электролита существует определенная взаимосвязь, которую можно выразить математически.



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Обозначим молярную концентрацию уксусной кислоты через $C_{\text{М}}$, а степень ее диссоциации α . Тогда число продиссоциированных молекул равно $C_{\text{М}} \cdot \alpha$.

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = C_{\text{М}} \cdot \alpha$ – равновесные молярные концентрации каждого из образующихся ионов;

$C_{\text{М}} - C_{\text{М}} \cdot \alpha = C_{\text{М}} (1 - \alpha)$ – равновесная концентрация недиссоциированных молекул.

Подставив эти обозначения в уравнение константы диссоциации уксусной кислоты, получим:

$$K_{\text{д}} = \frac{(C \cdot \alpha) \cdot (C \cdot \alpha)}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

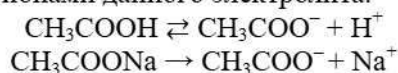
$$K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Это уравнение является математическим выражением закона разбавления Оствальда, который устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией. У достаточно слабых электролитов $\alpha \ll 1$, а величина $(1-\alpha) \approx 1$. Поэтому для них

$$C \cdot \alpha^2 \approx K_d \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}$$

Из этого равенства видно, что чем меньше C_M , т.е. чем больше разбавлен раствор электролита, тем больше степень диссоциации α . Таким образом, с разбавлением раствора степень электролитической диссоциации возрастает.

Константа диссоциации не зависит от концентрации раствора, поэтому удобнее характеризовать склонность электролита к распаду на ионы с помощью константы диссоциации, которая зависит от природы электролита и температуры. Согласно закону действия масс, химическое равновесие может быть смещено в ту или иную сторону путем изменения концентрации одного из реагирующих веществ. Если к раствору слабой уксусной кислоты CH_3COOH добавить ее соль CH_3COONa , то при этом будет введено много “одноименных” ионов. “Одноименными” называются ионы одинаковые с ионами данного электролита.

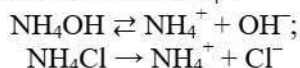


Ацетат натрия CH_3COONa – сильный электролит, полностью диссоциирует на ионы; концентрация ацетат ионов CH_3COO^- при добавлении CH_3COONa к раствору CH_3COOH резко возрастает и равновесие диссоциации кислоты будет смещено влево, в сторону недиссоциированных молекул CH_3COOH .

Таким образом, введение одноименного иона в раствор слабого электролита подавляет его диссоциацию.

Концентрация H^+ в растворе уксусной кислоты сильно понижается, вследствие чего кислота в присутствии своей соли ведет себя как гораздо более слабая кислота.

Точно так же легко понизить концентрацию ионов OH^- в растворе NH_4OH , прибавляя к нему какую-либо соль аммония, дающую во много раз больше ионов NH_4^+ .



5.4 Молекулярно-ионные уравнения реакций

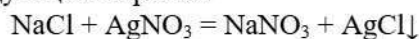
Поскольку электролиты при растворении в воде распадаются на ионы, то и реакции в таких растворах происходят между ионами.

Взаимодействие ионов в растворе называется **ионными** реакциями, а уравнения этих реакций – молекулярно-ионными уравнениями.

При выводе молекулярно-ионных уравнений следует придерживаться следующих правил:

1. Сильные, хорошо растворимые электролиты записываются в форме ионов.
2. Неэлектролиты, слабые и средние электролиты, а также сильные, но труднорастворимые электролиты записываются в полной молекулярной форме.
3. Сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части.
4. Стрелка, направленная вниз ($\downarrow$), обозначает, что вещество выпадает в осадок. Стрелка, направленная вверх ($\uparrow$), показывает, что образующееся вещество – газ.

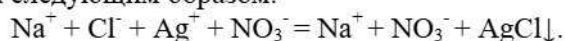
Рассмотрим обменные реакции между электролитами в растворе на примере взаимодействия между хлоридом натрия и нитратом серебра. Уравнение реакции в молекулярном виде будет выглядеть следующим образом:



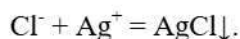
В данном случае исходные соли (хлорид натрия и нитрат серебра), а также образующаяся соль (нитрат натрия) являются сильными, хорошо растворимыми электролитами.

Хлорид серебра (AgCl), хотя и сильный электролит, но является труднорастворимым соединением (см. таблицу растворимости). Поэтому его принято записывать в форме молекулы.

Таким образом, уравнение (1) в молекулярно-ионном виде записывается следующим образом:



Такое уравнение называется полным ионным уравнением. Приведя в этом уравнении подобные члены, получим сокращенное ионное уравнение:



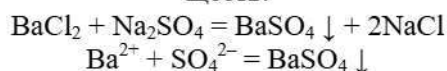
Такое уравнение выражает сущность данной реакции.

Направление реакций обмена

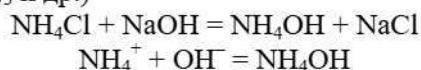
С точки зрения теории электролитической диссоциации реакции обмена могут протекать, если образуются: осадок, мало-диссоциирующие соединения, газ или комплексный ион.

Примеры обменных реакций.

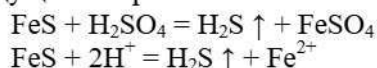
- а) Реакции, идущие с образованием малорастворимых веществ:



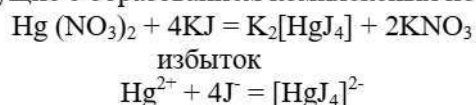
- б) Реакции, идущие с образованием слабых электролитов, таких как вода, слабые кислоты и основания, некоторые соли (HgCl₂, Fe(SCN)₃ и др.)



- в) Реакции, идущие с образованием газов.

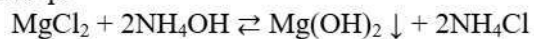


- г) Реакции, идущие с образованием комплексных ионов.



В большинстве случаев при смешивании растворов реагирующих веществ протекают обратимые обменные реакции.

Например:

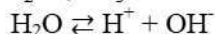
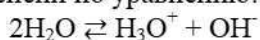


$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – осадок растворимый в NH_4Cl .

5.5 Диссоциация воды. Ионное произведение воды.

Водородный показатель pH

Вода – слабый электролит, диссоциирующий на ионы в очень незначительной степени по уравнению:



Можно применить закон действия масс и написать константу диссоциации воды.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Преобразуя это уравнение, получим:

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

Так как вода – очень слабый электролит, то величину $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать практически постоянной. Произведение двух постоянных величин – есть также величина постоянная и обозначается K_b , т.е.

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_b.$$

Таким образом, $K_b = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ при 25°C .

Эту величину называют ионным произведением воды.

Ионное произведение воды есть произведение концентраций ионов H^+ и OH^- , которое во всяком водном растворе сохраняет приблизительно постоянное значение, равное 10^{-14} при 25°C .

Так как ионное произведение воды не равно нулю, то любой водный раствор должен содержать как ионы H^+ , так и ионы OH^- . Зная концентрацию ионов H^+ , можно определить концентрацию OH^- и наоборот:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b}{[\text{H}^+]} ; [\text{H}^+] = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}$$

Реакцию раствора принято характеризовать концентрацией водородных ионов.

В нейтральном растворе:

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

В кислом растворе:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]; [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль-ион/л}$$

В щелочном растворе:

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]; [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль-ион/л}$$

Удобнее среду раствора характеризовать водородным показателем pH.

Водородный показатель – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода;

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Нейтральный раствор

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль-ион/л } \text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7;$$

Кислый раствор

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль-ион/л } (10^{-6}, 10^{-5} \text{ моль-ион/л и т.д.}); \text{pH} < 7;$$

Щелочной раствор

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль-ион/л } (10^{-8}, 10^{-9} \text{ и т.д.}); \text{pH} > 7.$$

Наряду с водородным показателем нередко применяют **гидроксильный показатель pOH**: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$

Если уравнение $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ прологарифмировать и изменить знаки на обратные, получим:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

Все сказанное выше можно изобразить при помощи схемы:



5.6 Буферные растворы

Одним из условий протекания аналитических реакций является надлежащая среда раствора. Наиболее полное осаждение какого-либо отдельного катиона или целой группы катионов обычно происходит при определенном значении pH раствора. Однако в ходе анализа реакция среды раствора может резко меняться, и в таком случае добиться практически полного осаждения катионов нельзя. Например, при осаждении катионов II аналитической группы карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ кислотность раствора повышается и осаждение не будет полным, если не поддерживать постоянное значение pH.

Для поддержания приблизительного постоянного значения pH в ходе анализа пользуются *буферными растворами* (буферными смесями). Например:

Смеси растворов слабых кислот и их солей:

$(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa})$ – ацетатная буферная смесь;

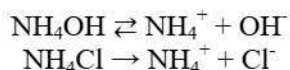
Смеси растворов слабых оснований и их солей:

$(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$ – аммонийная буферная смесь;

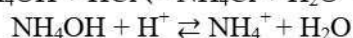
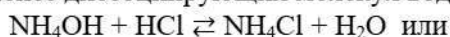
Смеси растворов кислых солей:

$(\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4)$ – фосфатная буферная смесь.

Регулирующий механизм буферных растворов основан на смещении равновесий, которые в них устанавливаются. Это рассмотрим на примере аммонийной буферной смеси $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$.

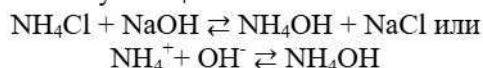


При добавлении небольшого количества сильной кислоты HCl ионы H^+ связываются с ионами OH^- слабого основания с образованием еще менее диссоциирующих молекул воды:



Это вызывает смещение равновесия диссоциации NH_4OH вправо.

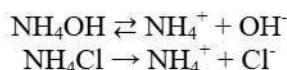
При добавлении небольшого количества щелочи NaOH ионы OH^- связываются с ионами NH_4^+ соли с образованием малодиссоциирующих молекул NH_4OH :



Равновесие диссоциации NH_4OH смещается влево. В результате pH раствора изменяется незначительно.

Итак, присутствие в растворе смеси слабого основания и его соли регулирует pH раствора, уменьшая влияние различных факторов. Аналогично действует и ацетатная буферная смесь.

Значение pH той или иной буферной смеси можно вычислить. Выведем формулу для расчета pH аммонийной буферной смеси.



Так как диссоциация слабого основания NH_4OH обратимый процесс, то он подчиняется закону действия масс и можно написать константу диссоциации NH_4OH :

$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Из этого уравнения определяют значение $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{осн}} \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

NH_4OH – слабое основание и присутствует в растворе, главным образом, в виде недиссоциированных молекул. Кроме того, его диссоциация сильно подавлена присутствием соли с одноименным ионом. Поэтому концентрацию недиссоциированной части основания можно принять равной общей концентрации его в растворе, т.е. $[\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_{\text{осн}}$.

Соль NH_4Cl диссоциирована полностью как сильный электролит, NH_4OH диссоциирует незначительно, поэтому почти все имеющиеся в растворе катионы NH_4^+ образуются вследствие диссоциации соли. Можно принять $[\text{NH}_4^+] \approx C_{\text{соли}}$

Учитывая сказанное, получим:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

Логарифмируя это уравнение и меняя знаки на обратные, получим:

$$-\lg [\text{OH}] = -\lg K_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} \quad \text{или}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

Известно, что $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Следовательно,

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

Если $C_{\text{осн}} = C_{\text{соли}}$, то $\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}}$.

Поскольку $K_{\text{осн}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, то $\text{pH} = 14 - \lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 14 - 4,75 = 9,25$

Аналогично можно вывести формулу для расчета pH ацетатной буферной смеси, которая будет иметь вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

Способность буферных смесей поддерживать практически постоянный pH не безгранична, т.е. всякая буферная смесь обладает определенной емкостью.

Максимальная буферная емкость наблюдается у тех растворов, которые содержат равные концентрации компонентов. Буферная емкость тем выше, чем больше концентрация компонентов буферной смеси.

Вопросы для самопроверки:

1. Что такое «растворы»? Как классифицируют растворы по агрегатному состоянию?
2. Из каких компонентов состоит жидкий раствор?
3. Что такое водные и неводные растворы?
4. Какие растворы называют разбавленными; концентрированными?
5. Что называется массовой долей растворенного вещества?
6. По каким формулам рассчитывают нормальную концентрацию растворов?
7. Что показывает молярная концентрация раствора?
8. Что называется электролитической диссоциацией?
9. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации.
10. Напишите уравнения диссоциации следующих электролитов FeCl_3 , ZnOHCl , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, NaH_2PO_4 , H_2SO_3 , в разбавленном растворе. В каком случае процесс протекает обратимо? Диссоциация каких веществ протекает ступенчато?

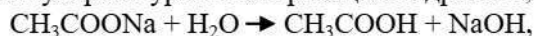
5.7 Гидролиз солей

Гидролиз – это обменная реакция между ионами соли и молекулами воды, в результате которой образуются малодиссоциирующие молекулы или ионы.

Уравнения реакций гидролиза пишутся аналогично другим уравнениям: малодиссоциирующие (в том числе вода) и малорастворимые, а также газообразные продукты гидролиза и исходные вещества пишутся в виде молекул, сильные электролиты записываются в ионной форме.

Уравнения реакций гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований пишутся по ступеням в соответствии с их ступенчатой диссоциацией.

Молекулярное уравнение реакции гидролиза, например



не отражает механизма процесса, указанного в определении реакции гидролиза, и является лишь уравнением материаль-

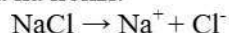
ного баланса. Поэтому уравнение реакций следует писать в *сокращенной* ионно-молекулярной форме, часто называемой просто *сокращенным ионным уравнением* реакций гидролиза.

В зависимости от природы оснований и кислот, образующих соль, различают четыре случая гидролиза.

1. Соль образована катионом сильного основания и сильной кислоты

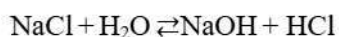
Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (NaCl, KCl, KI, KNO₃, Na₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и др.).

Поваренная соль NaCl, например, в водном растворе полностью диссоциирована на ионы:

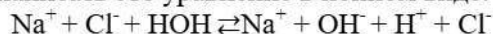


Ионы Na⁺ и Cl⁻ гидратированы, но имеют небольшие заряды и значительные размеры, и их поляризующее влияние на молекулы воды невелико. Они не образуют малодиссоциированных соединений с ионами H⁺ и OH⁻ воды, поэтому такая соль гидролизу практически не подвергается.

В системе:



Единственным малодиссоциированным соединением остается сама вода, равновесие реакции почти полностью смещено влево, и раствор не содержит заметного избытка ни H⁺, ни OH⁻ ионов. Если написать это уравнение в ионном виде:



и сократить одноименные ионы, то получим сокращенное ионное уравнение, показывающее сохранение равновесия диссоциации воды:



Такой раствор имеет практически нейтральную реакцию, pH≈7.

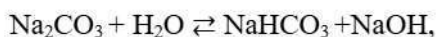
II. Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (гидролиз по аниону)

Пример 1. Гидролиз Na_2CO_3 .

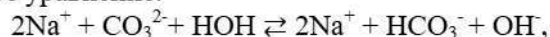
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. В результате образуется слабая кислота, а накопление ионов гидроксида приводит к тому, что pH становится > 7 .

I степень гидролиза:

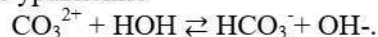
Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:



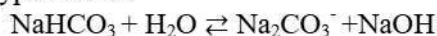
Сокращенное ионное уравнение



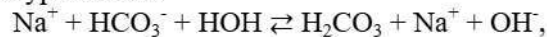
Гидролиз является ступенчатым процессом, однако, он преимущественно протекает по первой ступени. Только в очень разбавленных растворах и при нагревании могут протекать и другие ступени гидролиза. Необходимым условием ступенчатости гидролиза является многозарядность хотя бы одного из ионов соли.

II степень гидролиза:

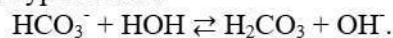
Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение:



По такому типу гидролизуются: KCN, NaCN, NaNO_2 , KNO_2 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2SO_3 , Na_2SO_3 , K_2SiO_3 , Na_3PO_4 и др.

III. Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (гидролиз по катиону)

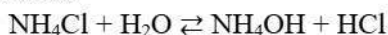
По такому типу гидролизуются: CuSO_4 , ZnSO_4 , MnCl_2 , AlCl_3 .

Пример 2. Гидролиз NH_4Cl .

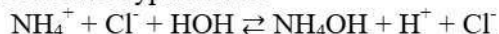
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания, а накопление ионов водорода приводит к тому, что pH становится < 7 . Так как в данном случае ионное равновесие воды смещается из-за взаимодействия катиона с молекулами воды, то говорят, что «гидролиз идет по катиону».

Чем слабее основание, тем лучше протекает гидролиз. По третьей ступени гидролиз протекает в очень разбавленных растворах, если образуется малорастворимый гидроксид.

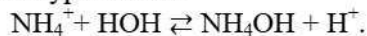
Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:



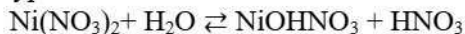
Сокращенное ионное уравнение:



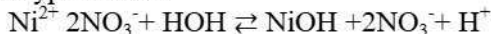
Пример 3. Гидролиз $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

I ступень гидролиза:

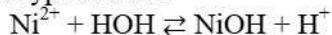
Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:

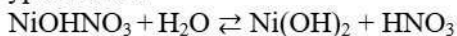


Сокращенное ионное уравнение:

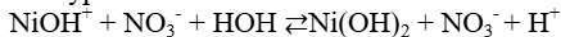


II ступень гидролиза:

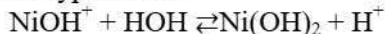
Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение:



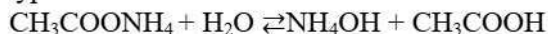
IV. Соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты (гидролиз по катиону и аниону)

В данном случае в результате гидролиза образуется слабое основание и слабая кислота, накопления заметного избытка H^+ или OH^- -ионов не происходит, и $\text{pH} = 7$.

По такому типу гидролизуются: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,

Пример 4. Гидролиз $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Молекулярное уравнение:



Ионное уравнение:



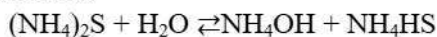
Рассмотрим пример ступенчатого гидролиза.

Пример 5. Гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

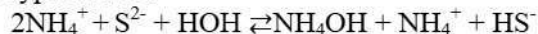
Гидролиз протекает в две ступени.

I ступень гидролиза:

Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:

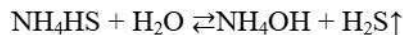


Сокращенное ионное уравнение:



II ступень гидролиза:

Молекулярное уравнение:

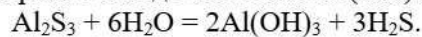


Ионное уравнение:

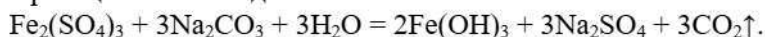


Необратимый гидролиз

Гидролиз протекает необратимо и «до конца», т.е. до полного разложения соли водой тогда, когда при таком гидролизе образуется нерастворимое в воде основание и (или) летучий газ:



Гидролиз солей широко используют на практике, например для получения осадков гидроксидов некоторых металлов. Так, для того чтобы полностью осадить из раствора гидроксид железа (III), поступают следующим образом. К водному раствору какой-либо соли железа (III), например сульфата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, приливают раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . Образующийся при обменной реакции карбонат железа (III) немедленно подвергается полному гидролизу и разлагается с выделением углекислого газа и выделением гидроксида железа (III) в осадок. Уравнение протекающей реакции имеет вид:



Вопросы для самопроверки:

1. Что такое «гидролиз солей»? Сколько выделяют случаев гидролиза? Приведите примеры.
2. В чем сущность гидролиза солей?
3. Какие соли гидролизуются по аниону? Почему? Приведите примеры таких солей?
4. Какие соли гидролизуются по катиону? Почему? Приведите примеры таких солей?
5. Для каких солей гидролиз протекает необратимо? Приведите примеры таких солей.
6. Какие соли гидролизуются ступенчато? Приведите примеры таких солей.
7. Что называется константой гидролиза?
8. Выведите константы по всем ступеням гидролиза для солей: AlCl_3 , Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.
9. Какие из приведенных солей: LiCl , CuCl_2 , BaS , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ подвергаются гидролизу в растворах? Напишите уравнения реакций гидролиза этих солей. В каком случае гидролиз протекает ступенчато (по стадиям)?
10. Какие из приведенных солей: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , Cr_2S_3 подвергаются полному гидролизу? Напишите соответствующие уравнения реакций.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Раздел 6. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А.М. БУТЛЕРОВА

Предмет органической химии – это, прежде всего, принципы и законы, определяющие строение органических соединений, их синтез и превращения.

6.1 Основные положения органической химии

Предмет органической химии – это, прежде всего, принципы и законы, определяющие строение органических соединений, их синтез и превращения.

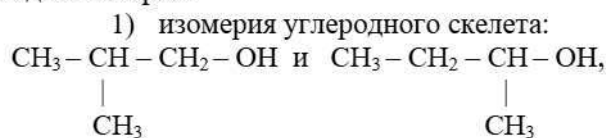
Автором основополагающей теории органических соединений стал выдающийся русский химик – Александр Михайлович Бутлеров (1828-1866 гг.)

Основные положения теории Бутлерова:

- 1) органические вещества имеют строгий порядок чередования атомов в молекуле, который называется химическим строением;
- 2) химическое строение веществ определяет их физические и химические свойства;
- 3) атомы и группы атомов взаимно влияют друг на друга;
- 4) изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение.

Для успешного усвоения материала по курсу органической химии решения задач и написания уравнений реакций, необходимо уметь изображать структурные формулы соединений и объяснять понятие химического строения, взаимного влияния атомов, явление изомерии. Очень важно на примерах показать существование нескольких видов изомерии: изомерию углеродной цепи, положения кратных связей и функциональных групп, изомерию функциональных групп, доказав реакциями различие в свойствах подобных изомеров, пространственную (геометрическую) изомерию.

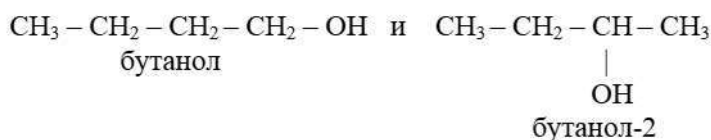
Например, для соединения $C_4H_{10}O$ характерны следующие виды изомерии:



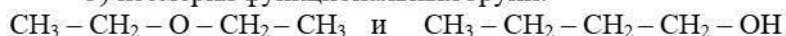
2-метилпропанол-1

1-метилпропанол-1

2) изомерия положения функциональной группы:

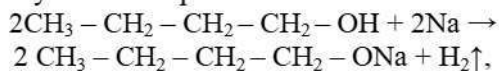


3) изомерия функциональных групп:



Для доказательства различия в свойствах изомеров, например, достаточно привести реакцию 1-бутанола и диэтилового эфира с металлическим натрием.

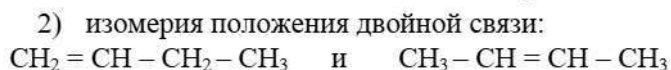
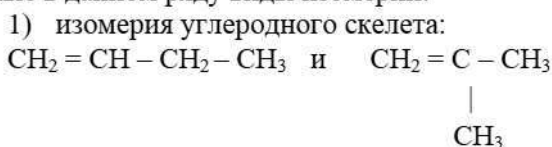
В первом случае реакция идет с выделением водорода и образованием бутилата натрия:



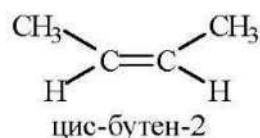
во втором случае реакция при обычных условиях не идет.

6.2 Ациклические углеводороды

При ответах на вопросы этой темы следует знать понятие гомологии, уметь написать общую формулу соответствующего гомологического ряда, рассмотреть на конкретных примерах возможные в данном ряду виды изомерии:



3) геометрическая изомерия:



В начальный период развития органической химии вновь полученным веществам присваивались случайные названия. Они могли быть связаны с источником получения этого соединения (например, муравьиная кислота), именем исследователя и т.д. Такие названия известны как *тривиальные*. В настоящее время все названия органическим соединениям принято давать, используя международную номенклатуру (ИЮПАК). Основные правила составления названий следующие:

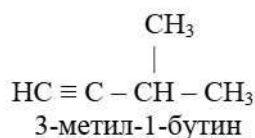
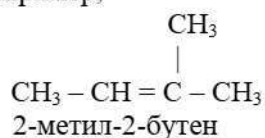
1) в молекуле выбирают самую длинную углеродную цепь (от CH_3 – до CH_3 – группы). Если есть непредельная (кратная) связь, то она должна входить в эту цепь;

2) нумеруют главную цепь с того конца, к которому ближе разветвление или кратная связь;

3) называют все заместители с указанием цифрами их положения (у какого углеродного атома они находятся);

4) называют главную цепь, а если есть кратная связь, то указывают цифрой ее положение.

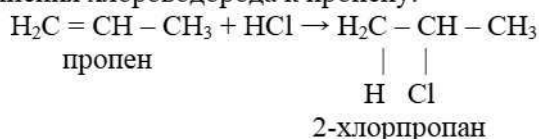
Например,



Строят названия углеводородов по международной номенклатуре, обязательно отметив изменение в окончаниях различных классов углеводородов: для предельных –**ан**, этиленовых –**ен**, диеновых –**диен** и ацетиленовых –**ин**.

Обязательно надо знать электронное и пространственное строение органических веществ, из чего делать вывод о химических свойствах данного класса углеводородов: показать, что для предельных углеводородов возможны лишь реакции, идущие с разрывом С – Н связи (галогенирование, нитрование), либо реакции, идущие с разрывом С – С связи (крекинг, окисление). Для непредельных углеводородов характерны реакции присоединения по месту разрыва π-связи, причем следует обратить внимание на то, что присоединение полярных молекул идет в соответствии с правилом Марковникова, что является следствием донорного влияния алкильных радикалов.

Правило Марковникова: если есть выбор, то водород полярной молекулы присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода (туда, где его больше), а X (галогены или ОН-группы) – к менее гидрогенизированному по месту разрыва кратной связи. В качестве примера рассмотрим реакцию присоединения хлороводорода к пропену:



Объяснение правилу Марковникова дает электронная теория: все алкильные радикалы, обладая донорным эффектом, отталкивают от себя свое электронное облако, что приводит к смещению р-электронов кратной связи на противоположный конец молекулы, в результате на данном конце молекулы образуется частичный отрицательный заряд, а на центральном атоме углерода – частичный положительный заряд. Далее присоединение идет по законам электростатического притяжения.

Кроме этого, при рассмотрении свойств этиленовых и диеновых углеводородов необходимо обратить внимание на их склонность к реакциям полимеризации.

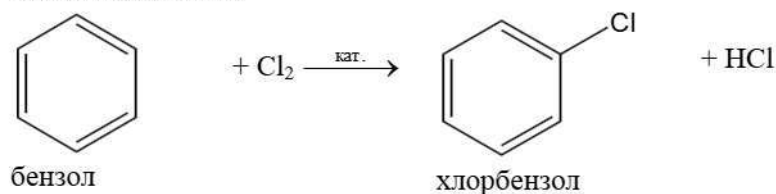
6.3 Ароматические углеводороды

Особое внимание следует обращать на электронное строение ароматического кольца, уметь показать, что все атомы угле-

рода в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, все σ -связи лежат в одной плоскости, а оставшиеся p -электроны (по одному у каждого углеродного атома) располагаются на гантелеобразных орбитах, перекрывающихся над и под плоскостью σ -связей, образуя единое π -электронное облако (π -электронный секстет), что приводит к выравниванию связей, а это ведет к большой устойчивости бензольного кольца.

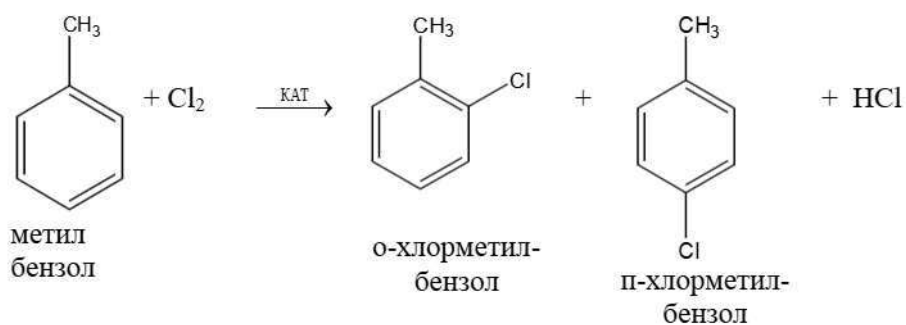
Именно поэтому, несмотря на высокую неопределенность бензола, для него наиболее характерны реакции замещения атомов водорода ядра, причем эти реакции протекают легче, чем у предельных углеводородов.

В бензоле все атомы водорода равнозначны, замещаться может любой из них.

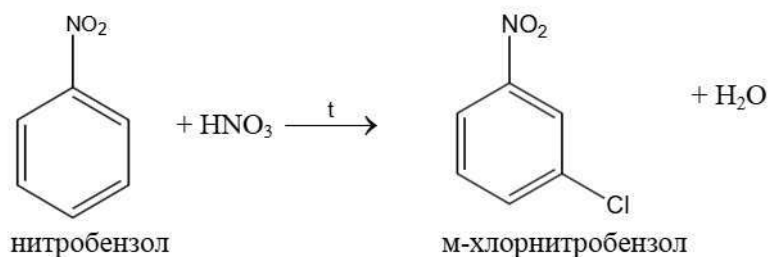


Необходимо отметить, что в отличие от незамещенного бензола, в производных бензола электронная плотность распределена в цикле неравномерно. Если же в бензольном кольце есть какой-то заместитель, то он нарушает устойчивость кольца и облегчает замещение водорода в определенных положениях. Если это заместитель электронодонорный или заместитель I рода ($-R$, $-OH$, $-NH_2$, $-Hal$), то он направляет следующие в *орто*- и *пара*-положения относительно себя.

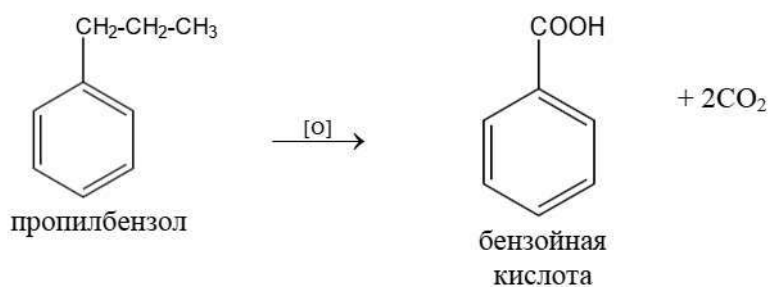
На примере толуола можно показать взаимное влияние атомов в молекуле – под влиянием донорного эффекта метильного радикала, реакционная способность бензольного кольца в положениях 2, 4 и 6 повышается.



Если заместитель электроноакцепторный или заместитель II рода ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$), то он направляет следующие в *мета*-положение относительно себя.



Бензольное кольцо к окислению устойчиво, в то время как боковые цепи окисляются легко. Причем атом углерода, связанный с бензольным кольцом окисляется до карбоксильной группы ($-\text{COOH}$), а все остальные — до CO_2 . Рассмотрим реакцию на примере окисления пропилбензола.

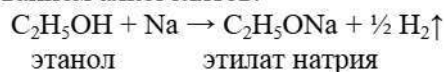


6.4 Кислородсодержащие органические соединения

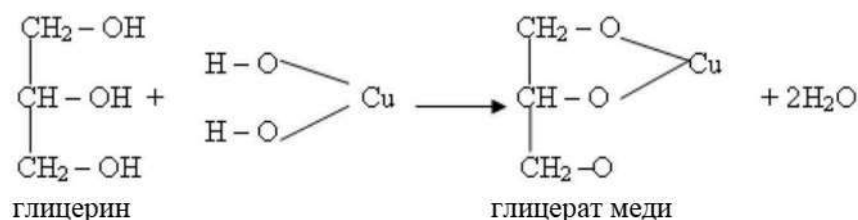
В зависимости от строения функциональной группы кислородсодержащие органические соединения можно подразделить на несколько классов: гидроксилсодержащие - спирты, фенолы, карбонилсодержащие - альдегиды и карбоксил содержащие - карбоновые кислоты.

Названия спиртов, альдегидов и кислот по систематической номенклатуре строят из названий соответствующих углеводов с добавлением окончаний: для спиртов -**ол** (с указанием номера, углеродного атома, у которого расположен гидроксил) для альдегидов -**аль**, для кислот -**овая**. Замещенные фенола называют как его производные, для чего атомы углерода в бензольном кольце нумеруют, начиная от углерода, содержащего гидроксильную группу, по наименее короткому пути к заместителю.

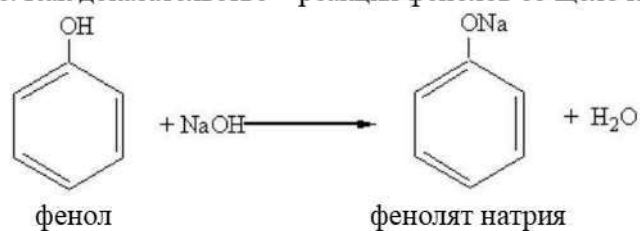
При характеристике свойств спиртов надо обратить внимание на различную электроотрицательность атомов углерода, кислорода и водорода, что приводит к поляризации связей С-О и Н-О и, как следствие, к возникновению у спиртов слабых кислотных свойств, что проявляется в реакции спиртов со щелочными металлами с образованием алкоголятов:



Следует обратить внимание на то, что увеличение числа гидроксильных групп, вследствие их взаимного влияния, приводит к увеличению подвижности атомов водорода в гидроксильной группе и, как результат, к увеличению кислотности. Доказательством является реакция многоатомных спиртов (например, глицерина) с гидроксидом меди (II):



Характеризуя свойства фенолов, важно уметь объяснить их повышенную кислотность по сравнению со спиртами, что происходит вследствие взаимодействия π -электронов бензольного кольца с неподеленными электронными парами кислорода, в результате чего повышается подвижность атома водорода в гидроксиле. Как доказательство – реакция фенолов со щелочами:



С другой стороны, под влиянием донорного эффекта гидроксильной группы, в ядре нарушается равномерность распределения π -электронного облака и реакционная способность в положениях 2, 4, 6 возрастает (эффект аналогичен влиянию метильной группы в толуоле).

Говоря об альдегидах, необходимо отметить их чрезвычайно легкую окисляемость, что объясняется строением карбонильной группы: водородный атом, находящийся у частично окисленного углерода, под влиянием последнего, легко окисляется в гидроксил, при этом альдегид превращается в кислоту.

Свойства карбоновых кислот определяются строением карбоксильной группы, в которой поляризация связи O–H усиливается за счет смещения электронной плотности к кислороду, связанному кратной связью с углеродным атомом.

Введение в углеводородный радикал (особенно к соседнему с карбоксилем углеродному атому) электроотрицательных атомов (например, атомов галогенов) существенно усиливает поляризацию связи О–Н и тем самым увеличивает кислотные свойства. В качестве примера можно проследить изменение кислотных свойств у уксусной кислоты и ее монохлорпроизводного.

Жиры относятся к классу сложных эфиров, образованных трехатомным спиртом глицерином и высшими карбоновыми кислотами.

Важно отметить, что строение жира тесно связано с его консистенцией: так, твердые жиры в своем составе содержат остатки предельных кислот (пальмитиновой, стеариновой), жидкие – преимущественно остатки непредельных кислот (олеиновой, линоленовой). В соответствии с этим, жидкие жиры можно превратить в твердые путем гидрирования. Процесс имеет очень важное практическое значение для получения твердых жиров из жидких растительных масел, например, для получения маргарина.

Важной реакцией жиров является гидролиз, который проводят при нагревании и под давлением; при этом жиры, как и все сложные эфиры, образуют исходный спирт и соответствующие карбоновые кислоты.

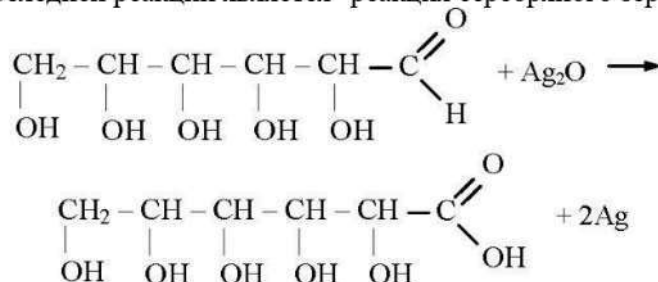
6.5 Углеводы

Углеводы подразделяются на три группы: моносахариды – простые углеводы, не подвергающиеся гидролизу (например, глюкоза), дисахариды (например, сахароза) и полисахариды (например, крахмал и целлюлоза).

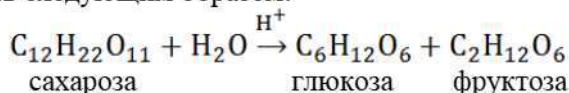
При характеристике свойств глюкозы важно знать, что в состав ее молекулы входит альдегидная группа и пять гидроксильных групп, то есть глюкоза является бифункциональным соединением, и поэтому в химическом отношении будет, с одной стороны, проявлять свойства спиртов, а с другой – свойства альдегидов. Причем надо помнить, что в реакции на спиртовые группы глюкоза вступает в циклической форме, например, реакция образования сложного эфира глюкозы (в упрощенном виде):



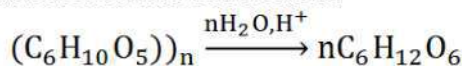
а в реакции на карбонильную группу - в цепной форме. Примером последней реакции является "реакция серебряного зеркала":



В отличие от моносахаридов, ди- и полисахариды подвергаются гидролизу, причем следует заметить, что гидролиз идет в кислой среде при нагревании. При этом из дисахарида – сахарозы образуется глюкоза и фруктоза. В упрощенном виде реакцию можно записать следующим образом:



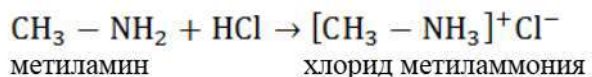
Конечным продуктом гидролиза полисахаридов – крахмала и целлюлозы является глюкоза:



Кроме того, говоря о целлюлозе, необходимо отметить ее широкое использование в качестве сырья для получения искусственных волокон.

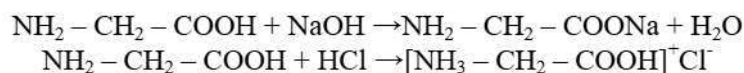
6.6 Азотсодержащие органические соединения

Характеризуя амины, прежде всего надо остановиться на их электронном строении, показать, что атом азота в аминогруппе, подобно азоту в аммиаке (производными которого являются амины) имеет неподеленную электронную пару, на которую может присоединяться протон и, следовательно, проявлять основные свойства. Например, реакция взаимодействия с кислотами приводит к образованию солей:

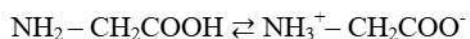


Важно знать, что химическая природа радикала, связанного с аминогруппой, сильно влияет на основность аминов. Так, алкильные радикалы, являясь донорами, повышают электронную плотность на атоме азота в аминогруппе и тем самым увеличивают силу притяжения протона, то есть увеличивают основность. Напротив, арильные радикалы, являясь акцепторами, смещают к себе неподеленную электронную пару азота аминогруппы и тем самым уменьшают электронную плотность на азоте и, следовательно, основность падает.

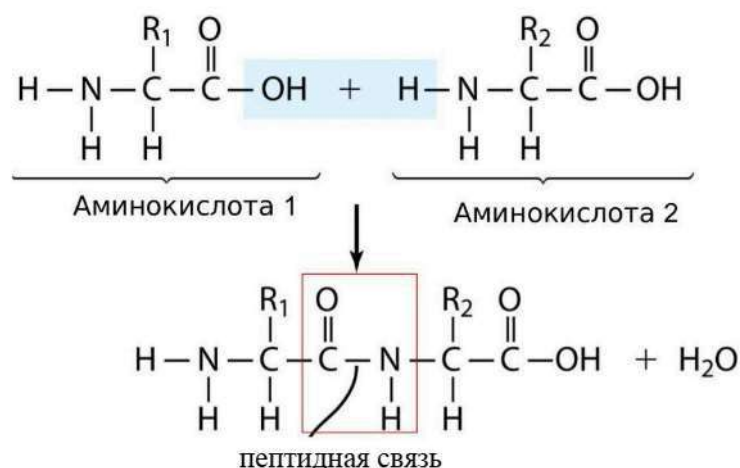
Говоря об аминокислотах, необходимо помнить, что это бифункциональные соединения, в молекуле которых содержатся amino- и карбоксильная группы. Таким образом, аминокислоты будут проявлять двойственный химический характер: как карбоновые кислоты они будут образовывать сложные эфиры, соли; как амины они тоже будут давать соли, но уже при взаимодействии с кислотами, то есть аминокислоты являются амфотерными органическими соединениями:



Растворы аминокислот в воде благодаря этому обладают свойствами буферных растворов, т.е. находятся в состоянии внутренних солей.



Следует обратить внимание на способность молекул аминокислот реагировать друг с другом, образуя так называемые пептиды, которые являются основой молекулы белка.



Различают первичную, вторичную и третичную структуру белка. Первичной структурой белковой молекулы называется последовательность аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи. Полипептидные цепи обычно в пространстве свертываются в спирали, такая структура белка называется вторичной. Третичная структура - это конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь.

Вопросы для самопроверки:

1. Что изучает органическая химия? Какие вещества называются углеводородами?
2. Что такое «изомерия»? Назовите типы изомерии.
3. Приведите примеры взаимного влияния атомов или групп атомов в молекулах органических соединений.
4. Какие типы эффектов заместителей существуют?
5. Какие углеводороды называются предельными? Приведите примеры предельных углеводородов.
6. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в алканах?

7. Какой тип реакций характерен для алканов? Пояснить почему?
8. Что такое «галогенирование», «нитрование», «сульфирование»?
9. Какие виды номенклатуры органических соединений можете назвать? Перечислите основные принципы международной номенклатуры (ИЮПАК).
10. Что такое «ароматические углеводороды»? Какой углеводород является простейшим представителем ароматических углеводородов?
11. Приведите примеры реакций замещения с участием бензола и толуола. Объясните причины различной реакционной способности бензола и толуола в реакциях такого типа.
12. Какие заместители являются орто- и пара-ориентантами? Приведите примеры.
13. Какие заместители являются мета-ориентантами? Приведите примеры.
14. Каковы химические свойства жиров?
15. Как классифицируют аминокислоты? В каких реакциях проявляются амфотерные свойства аминокислот?
16. Опишите физические и химические свойства белков. Что называют третичной структурой белковых молекул?

Литература

1. Г.П. Хомченко Пособие по химии для поступающих в вузы, М. ВШ., 2000. – 480 с.
2. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева Химия для поступающих в вузы. Под ред. проф. Р.А. Лидина, М., "Дрофа", 2001. – 575 с.
3. Э.Т. Оганесян. Химия: экзаменационные ответы: Для школьников и абитуриентов .— [3-е изд., перераб. и доп.] .— Ростов-на-Дону : Феникс, 2003 .— 543 с
4. Химия (пособие – репетитор для поступающих в вузы). Под ред. доц. А.С. Егорова, Ростов-на-Дону, Феникс, 2012. – 763 с.
5. И.С. Семенов, И.Л. Перфилова. Химия: учебник для вузов, СПб, Химиздат, 2000. – 656 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	4
1.1 Основные понятия	4
1.2 Основные законы	7
Раздел 2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	10
2.1 Понятие валентности и степени окисления	10
2.2 Классы неорганических соединений	12
2.2.1 Оксиды	13
2.2.2 Основания	19
2.2.3 Кислоты	23
2.2.4 Амфотерные гидроксиды	30
2.2.5 Соли	36
Раздел 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	45
3.1 Ковалентная связь	45
3.1.1 Гибридизация атомных орбиталей	47
3.2 Ионная связь	50
3.3 Металлическая связь	51
3.4 Водородная связь	52
Раздел 4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ	54
4.1 Основные типы химических реакций	54
4.2 Окислительно-восстановительные реакции	55
4.2.1 Окислители и восстановители	57
4.2.2 Окислительно-восстановительные реакции с участием перманганата калия	60
4.2.3 Группа соединений, обладающих окислительно- восстановительной двойственностью	61
4.2.4 Уравнивание окислительно-восстановительных реакций ..	61
4.2.5 Типы окислительно-восстановительных реакций	68
4.3 Тепловые эффекты реакций. Закон Гесса	74
4.4 Скорость химических реакций	77
4.5 Химическое равновесие. Необратимые и обратимые процессы ..	83
Раздел 5. ХИМИЯ РАСТВОРОВ	87
5.1 Понятие о растворах. Процесс растворения	87
5.2 Способы выражения концентрации растворов	89
5.3 Электролитическая диссоциация	92

5.3.1 Основные положения теории электролитической диссоциации	93
5.3.2 Константа диссоциации. Смещение равновесия процесса диссоциации	94
5.4 Молекулярно-ионные уравнения реакций.....	97
5.5 Диссоциация воды. Ионное произведение воды.....	99
Водородный показатель pH.....	99
5.6 Буферные растворы	101
5.7 Гидролиз солей	104
Раздел 6. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А.М. БУТЛЕРОВА	110
6.1 Основные положения органической химии	110
6.2 Ациклические углеводороды.....	111
6.3 Ароматические углеводороды	113
6.4 Кислородсодержащие органические соединения	116
6.5 Углеводы	118
6.6 Азотсодержащие органические соединения	119

ПРИЛОЖЕНИЯ

Молекулярные массы неорганических соеди

Ионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
O ²⁻	—	—	62	94	153	56	40	102	152	72	160
OH ⁻	18	35	40	56	171	74	58	78	103	90	107
Cl ⁻	36,5	53,5	58,5	74,5	208	111	95	138,5	158,5	127	162,5
Br ⁻	81	98	103	119	297	200	184	267	292	216	296
I ⁻	128	145	150	166	391	294	278	408	433	310	437
NO ₃ ⁻	63	80	85	101	261	164	148	213	238	180	242
S ²⁻	34	68	78	110	169	75	56	150	200	88	208
SO ₃ ²⁻	82	116	126	158	217	120	104	294	344	136	352
SO ₄ ²⁻	98	132	142	174	233	136	120	342	392	152	400
CO ₃ ²⁻	62	96	106	138	197	100	84	234	284	116	292
SiO ₃ ²⁻	78	112	122	154	213	116	100	282	332	132	340
PO ₄ ³⁻	98	149	164	212	601	310	262	122	147	358	151

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	
I	1	(H)						H ¹ Водород 1,00797	H ¹ Гелий 4,00260
II	2	Li ³ Литий 6,939	Be ⁴ Бериллий 9,0122	B ⁵ Бор 10,811	C ⁶ Углерод 12,01115	N ⁷ Азот 14,0067	O ⁸ Кислород 15,9994	F ⁹ Фтор 18,9984	Ne ¹⁰ Неон 20,1797
III	3	Na ¹¹ Натрий 22,9898	Mg ¹² Магний 24,305	Al ¹³ Алюминий 26,9815	Si ¹⁴ Кремний 28,086	P ¹⁵ Фосфор 30,9738	S ¹⁶ Сера 32,064	Cl ¹⁷ Хлор 35,453	Ar ¹⁸ Аргон 39,948
IV	4	K ¹⁹ Калий 39,102	Ca ²⁰ Кальций 40,08	Sc ²¹ Скандий 44,956	Ti ²² Титан 47,90	V ²³ Ванадий 50,942	Cr ²⁴ Хром 51,996	Mn ²⁵ Марганец 54,9380	Fe ²⁶ Железо 55,845
	5	Cu ²⁹ Медь 63,546	Zn ³⁰ Цинк 65,37	Ga ³¹ Галлий 69,72	Ge ³² Германий 72,59	As ³³ Мышьяк 74,9216	Se ³⁴ Селен 78,96	Br ³⁵ Бром 79,904	Kr ³⁶ Криpton 83,80
V	6	Rb ³⁷ Рубидий 85,47	Sr ³⁸ Стронций 87,62	Y ³⁹ Иттрий 88,905	Zr ⁴⁰ Цирконий 91,22	Nb ⁴¹ Ниобий 92,906	Mo ⁴² Молибден 95,94	Tc ⁴³ Технеций [99]	Ru ⁴⁴ Рутений 101,07
	7	Ag ⁴⁷ Серебро 107,868	Cd ⁴⁸ Кадмий 112,40	In ⁴⁹ Индий 114,82	Sn ⁵⁰ Олово 118,69	Sb ⁵¹ Сурьма 121,75	Te ⁵² Теллур 127,60	I ⁵³ Иод 126,9044	Xe ⁵⁴ Ксенон 131,29
VI	8	Cs ⁵⁵ Цезий 132,905	Ba ⁵⁶ Барий 137,34	La* ⁵⁷ Лантан 138,91	Hf ⁷² Гафний 178,49	Ta ⁷³ Тантал 180,948	W ⁷⁴ Вольфрам 183,85	Re ⁷⁵ Рений 186,2	Os ⁷⁶ Осмий 190,23
	9	Au ⁷⁹ Золото 196,967	Hg ⁸⁰ Ртуть 200,59	Tl ⁸¹ Таллий 204,37	Pb ⁸² Свинец 207,19	Bi ⁸³ Висмут 208,980	Po ⁸⁴ Полоний [210]*	At ⁸⁵ Астат [210]	Ra ⁸⁶ Радий [226]
VII	10	Fr ⁸⁷ Франций [223]	Ra ⁸⁸ Радий [226]	Ac** ⁸⁹ Актиний [227]	Rf ¹⁰⁴ Резерфордий [261]	Db ¹⁰⁵ Дубний [262]	Sg ¹⁰⁶ Сиборгий [263]	Bh ¹⁰⁷ Борий [262]	Hs ¹⁰⁸ Хасий [265]
Лантаноиды									
58 Ce ^{140,12} Церий, 59 Pr ^{140,907} Празеодим, 60 Nd ^{144,24} Неодим, 61 Pm ^{[147]*} Прометий, 62 Sm ^{150,35} Самарий, 63 Eu ^{151,96} Европий, 64 Gd ^{157,25} Гадолиний, 65 Tb ^{158,924} Тербий, 66 Dy ^{162,50} Диспрозий, 67 Ho ^{164,930} Гольмий, 68 Er ^{167,26} Эрбий									
Актиноиды									
90 Th ^[231] Торий, 91 Pa ^[231] Протактиний, 92 U ^{238,03} Уран, 93 Np ^[237] Нептуний, 94 Pu ^[244] Плутоний, 95 Am ^[243] Америций, 96 Cm ^[247] Кюрий, 97 Bk ^[247] Берклий, 98 Cf ^{[252]*} Калифорний, 99 Es ^[254] Эйнштейний, 100 Fm ^[257] Фермий									

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cl ₂
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	-----------------

Свойство атома отдавать электроны (окисляться) уменьшается

At, B, Te, H, As, I, Si, P, Se, C, S, Br, Cl,

Значение электроотрицательности атомов элементов увеличивается



Восстановительные свойства усиливаются

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ																
	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	-	-	-	H	-	-	H	-	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	H	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	-	H	?	H	H	?
HSO ₃ ⁻	P	?	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	M	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	?	?	H
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	-	H	H	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	H

*Базарнова Юлия Генриховна
Панкина Илона Анатольевна*

ХИМИЯ

Пособие для поступающих в СПбПУ

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать 16.05.2019. Формат 60×84/16. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 8,25. Тираж 84. Заказ 17842b.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного авторами,
в Издательско-полиграфическом центре Политехнического университета.

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.