

И. В. Росин, Л. Д. Томина

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 1 Общая химия

УЧЕБНИК ДЛЯ АКАДЕМИЧЕСКОГО БАКАЛАВРИАТА

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом
высшего образования в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным
направлениям и специальностям*

*Рекомендовано Государственным образовательным учреждением
высшего профессионального образования «Российский
химико–технологический университет имени Д. И. Менделеева»
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по химико–технологическим
направлениям подготовки и специальностям*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2017

УДК 54
ББК 24.1я73
Р75

Авторы:

Росин Игорь Владимирович — кандидат химических наук, профессор, старший научный сотрудник;

Томина Людмила Дмитриевна — кандидат химических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации.

Рецензенты:

Соловьев С. Н. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Сидоров В. И. — доктор химических наук, профессор;

Кожевников В. А. — доктор химических наук, профессор, ректор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Росин, И. В.

Р75 Общая и неорганическая химия. В 3 т. Том 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 426 с. — Серия : Бакалавр. Академический курс.

ISBN 978-5-9692-0736-3 (т. 1)

ISBN 978-5-9916-3815-9

В учебнике применен интегрированный подход к отбору и систематическому изложению учебного материала по курсу общей и неорганической химии.

Учебник состоит из трех томов. В первом томе рассмотрены вопросы общей химии: ее теоретические основы, фундаментальные понятия, строение и фазовые состояния веществ, закономерности протекания химических процессов и т.д. Второй и третий тома посвящены неорганической химии. В них изложены способы получения и свойства химических элементов и их соединений в зависимости от строения электронных оболочек атомов. При этом во втором томе приводится материал о химии *s*-, *d*- и *f*-элементов, а в третьем — о химии *p*-элементов.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования и программам, утвержденным Министерством образования и науки Российской Федерации для студентов химико-технологических, естественнонаучных, медицинских, биохимических и биологических специальностей вузов.

Учебник может быть полезен студентам, аспирантам, преподавателям и всем, кто интересуется или работает в области химии неорганических веществ.

УДК 54
ББК 24.1я73



Delphi Law Company

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-9692-0736-3 (т. 1)
ISBN 978-5-9916-3815-9

© Росин И. В., Томина Л. Д., 2012
© ООО «Издательство Юрайт», 2017

Оглавление

Предисловие	5
Введение.....	7

Раздел I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. Основные понятия и законы химии	12
1.1. Основные понятия химии	12
1.2. Основные химические законы.....	17
Глава 2. Электронное строение вещества	26
2.1. Строение электронных оболочек атомов различных химических элементов.....	26
2.2. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева и последовательность изменений основных характеристик атомов.....	45
Глава 3. Химическая связь	62
3.1. Ковалентная связь и метод валентных связей (ВС)	64
3.2. Метод молекулярных орбиталей (МО)	86
3.3. Нелокализованные связи и металлическая связь.....	96
3.4. Межмолекулярное взаимодействие.....	102
3.5. Водородная связь.....	105
3.6. Строение и химическая связь в комплексных соединениях	109
Глава 4. Агрегатные состояния вещества	125
4.1. Газообразное состояние вещества	127
4.2. Жидкое состояние вещества.....	133
4.3. Твердое состояние вещества.....	147
4.4. Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние	162
Глава 5. Основные положения химической термодинамики.....	168
Глава 6. Кинетика химических реакций.....	185
Глава 7. Химическое, фазовое и адсорбционное равновесия.....	210
7.1. Химическое равновесие	211

7.2. Фазовые равновесия.....	216
7.3. Адсорбционное равновесие.....	251
Глава 8. Растворы.....	261
8.1. Общие положения.....	261
8.2. Способы выражения концентрации растворов.....	271
8.3. Общие свойства растворов.....	280
8.4. Электролитическая диссоциация.....	284
8.5. Теории кислот и оснований.....	301
8.6. Произведение растворимости и образование осадков ...	307
8.7. Гидролиз солей.....	312
Глава 9. Дисперсные системы и коллоидные растворы... 318	318
9.1. Классификация дисперсных систем.....	319
9.2. Свойства коллоидных систем.....	323
9.3. Строение коллоидной частицы.....	327
9.4. Причины устойчивости коллоидных систем.....	332
9.5. Разрушение дисперсных систем.....	335
9.6. Микрогетерогенные системы — суспензии, эмульсии, пены.....	344
9.7. Полуколлоиды и растворы полимеров.....	350
Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции... 353	353
Глава 11. Электрохимия..... 372	372
11.1. Стандартный электродный потенциал.....	372
11.2. Гальванический элемент и химические источники тока.....	389
11.3. Электролиз. Законы электролиза.....	400
11.4. Коррозия. Защита металлов от коррозии.....	414
Рекомендуемая литература.....	425

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Общая и неорганическая химия» может быть использован как справочное издание по фундаментальному курсу общей и неорганической химии для будущих бакалавров, дипломированных специалистов и магистров, обучающихся на технологических и химико-технологических факультетах высших учебных заведений. Новизна и принципиальное отличие от издававшихся ранее учебников и учебных пособий состоит в интегральном систематическом подходе к преподаванию этой фундаментальной дисциплины на основе Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (далее — Периодическая система элементов), принятой Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC) в 1989 г. (18 групп).

В учебнике не только излагаются основные химические законы, но и приводятся многочисленные примеры роли химии в жизни современного общества. Структура и подбор материала пособия соответствуют его основной идее — связи строения атомов и молекул с реакционной способностью неорганических соединений. Учебник соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту.

Книга написана на основании курса лекций по общей и неорганической химии, читаемого авторами в Московском государственном открытом университете студентам химико-технологических специальностей.

Учебник состоит из двух разделов: «Общая химия» и «Неорганическая химия». В первом разделе (главы 1–11) рассмотрены теоретические основы химии, фундаментальные понятия, используемые в большинстве естественных наук и смежных специальных дисциплинах. Прежде всего это Периодическая система химических элементов, лежащая в основе всех понятий о строении веществ — от атомов до комплексных соединений, закон действующих масс как основа количественных расчетов реагентов в равновесных

химических системах. Кроме того, в общетеоретической части представлены законы и понятия стехиометрии, строение и фазовые состояния веществ, закономерности протекания химических процессов, образование растворов и ионно-обменные процессы, протекающие в них, реакции окисления-восстановления и электрохимические процессы.

Физические данные цитируются по следующим источникам: *The Chemist's Companion : A Handbook of Practical Data, Techniques and References*. Wiley; New York, 1972, а также по русскому переводу: *Спутник химика*. М. : Мир, 1976; Турова Н. Я. *Неорганическая химия в таблицах*. М. : Че Ро, 2002. Вопросы номенклатуры адаптированы к русским изданиям химической литературы, что разрешено ИЮПАК.

Замечательным отечественным ученым-химикам и педагогам: Н. Д. Зелинскому, А. А. Баландину, В. А. Кистяковскому, И. А. Каблукову, А. Ф. Капустинскому, Н. Л. Глинке, М. Ф. Шостаковскому и многим другим, а также будущим химикам-исследователям посвящаем эту книгу.

Авторы надеются, что студенты химико-технологических специальностей вузов найдут рассмотренный подход к учебному материалу целесообразным. Учебник может быть также полезен для аспирантов, преподавателей и всех, кто работает в области неорганической химии или интересуется ее проблемами.

Просим сообщить свое мнение о книге по адресу: 107996, Москва, ул. П. Корчагина, д. 22, кафедра общей и неорганической химии МГОУ.

ВВЕДЕНИЕ

Химия изучает химическую форму движения материи, под которой понимается качественное изменение веществ, т.е. превращение одних веществ в другие. При химических процессах происходит обмен атомами между различными веществами, перераспределение электронов между атомами, разрушение одних соединений и возникновение других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми физическими и химическими свойствами. Таким образом, химия – это наука о составе, строении и свойствах веществ, их превращениях и тех явлениях, которыми сопровождаются превращения одних веществ в другие. Она является одной из фундаментальных естественных наук, влияющих на формирование мировоззрения человека, определяющих его подход к окружающему миру.

Возникновению всякой науки, в том числе и химии, предшествует более или менее длительный донаучный период накопления практического опыта и разрозненных наблюдений. Зачатки химических знаний возникли в глубокой древности в ходе практической трудовой деятельности людей. История подтверждает, что за тысячелетия до нашей эры люди научились пользоваться некоторыми химическими превращениями для получения нужных им веществ. Так, за несколько веков до нашего летоисчисления в Месопотамии из руд добывали железо, медь, серебро, свинец; ремесла с использованием химии существовали в древности в Египте, Индии, Средней Азии, Китае.

В первые века новой эры, когда уже были открыты и изучены многие вещества, например азотная и серная кислоты, ряд солей, химические знания стали проникать из стран Востока в Грецию и Рим. Завоевание арабами Испании в начале VIII в. способствовало проникновению химии, которую арабы называли алхимией, в Западную Европу. Главной задачей алхимии был поиск философского камня, при помощи которого можно было бы превращать неблагородные металлы в золото. Достижения алхимиков свелись,

в основном, к открытию ряда новых веществ и разработке некоторых приемов химического исследования.

В Западной Европе наряду с алхимией существовала и развивалась практическая (ремесленная) химия, послужившая основой научной химии. Потребность в изучении химических явлений стала остро ощущаться в XVI в. в связи с начавшимся быстрым развитием промышленности. Наиболее крупными реформаторами химии в этот период являлись Т. Б. Парацельс (1493–1541) и Г. Агрикола (1494–1555). Первый был известным врачом, а второй работал в области горного дела и металлургии, где его книги служили основным руководством более 200 лет.

Большое значение для дальнейшего развития химии имели работы английского ученого Р. Бойля, который подверг резкой критике алхимические представления. Он дал определение химического элемента как предела разложения вещества на составные части. Экспериментальные исследования Р. Бойля положили начало химии как науки. Важным вкладом в развитие химии является создание корпускулярной теории М. В. Ломоносовым, изложенной в книге «Элементы математической химии» (1741). Все свойства веществ, их физическую и химическую природу М. В. Ломоносов объяснял движением и взаимодействием корпускул и элементов. Следующей ступенью в развитии атомистических представлений были выдающиеся работы английского физика Дж. Дальтона. Для объяснения открытого им закона кратных отношений он выдвинул атомистическую теорию, впервые изложенную в книге «Новая система химической философии» (1803–1804).

Первая половина XIX в. явилась последним этапом, предшествующим современной химии. В конце XIX в. окончательно были установлены основные понятия молекулярно-атомистической теории. Представления о различии между атомом как мерой химического элемента и молекулой как мерой простого и сложного вещества, вступающего в химическое взаимодействие, получили правильное истолкование. Окончательно было установлено также различие между атомной и эквивалентной массами и введено понятие о валентности элементов. Химические формулы и уравнения стали принимать современный вид. В этот период было открыто много новых элементов: фтор, бром, йод, селен, хром, бор, алюминий, магний, щелочно-земельные и редкоземельные металлы, почти все элементы платиновой группы.

Успехи экспериментальных исследований позволили открыть существование групп сходственных элементов, внутри которых свойства постепенно изменяются с увеличением атомной массы. Современный период химии начинается с открытия Д. И. Менделеевым в 1869 г. Периодической системы химических элементов, нашедшей свое подтверждение в работах Г. Д. Мозли (1887—1915).

Современная химия — это разветвленная система многих наук: общая, неорганическая, органическая, физическая, аналитическая химия, электрохимия, биохимия и т.д. Однако еще Д. И. Менделеев, начиная чтение лекций по неорганической химии, назвал свой курс общей химией, не желая тем самым противопоставлять неорганическую химию органической, подчеркивая единство и неразрывность этой науки в целом. Общая химия оперирует теоретическими представлениями и понятиями, составляющими фундамент не только неорганической химии, но и всей системы химических знаний. В основе современной химии лежит учение о строении веществ, без знания которого невозможно объяснить их свойства и понять причины протекания химических процессов.

Изучение химии начинается с рассмотрения структуры атомов, объясняющей периодичность в изменении свойств элементов, т.е. суть Периодической системы элементов. Без знания строения атомов невозможно понять причины возникновения между ними химических связей, приводящих к образованию многоатомных частиц, молекул и кристаллов, составляющих вещества. В свою очередь изучение химических связей позволяет объяснить многие свойства веществ, их поведение по отношению друг к другу, т.е. позволяет понять причины и возможности превращений одних веществ в другие — закономерности протекания химических процессов. Все это является основой для правильного понимания и предвидения свойств химических элементов и их соединений, без использования многих из которых немислимо существование современной цивилизации.

Особенно велико значение химии в технике, развитие которой невозможно без понимания процессов превращения веществ. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяют совершенствовать существующие и создавать новые процессы, машины, установки и приборы.

Химические реакции широко используются во многих производственных процессах. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных синтетических материалов, продуктов питания и т.п. непосредственно связано с химическими реакциями. Без понимания протекающих при их производстве процессов невозможно обеспечить высокую эффективность и производительность труда, повысить качество готовой продукции и обеспечить производство новых материалов. Изучение механизмов химических реакций позволяет выбрать рациональные методы охраны окружающей среды и создавать новые безвредные производственные процессы.

Велика роль химии в развитии электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автоматики и вычислительной техники, так как для создания новых видов техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в природе: сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и т.п. Такие материалы предоставляет современная химическая промышленность, поэтому можно понять важность изучения естественно-научной дисциплины химии для будущих специалистов многих отраслей.

Раздел I

ОБЩАЯ ХИМИЯ



Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Освоение изложенного материала позволит:

знать основные законы естественно-научной дисциплины высшего профессионального образования «общая и неорганическая химия», основанные на атомно-молекулярном учении и квантово-механической теории, что необходимо для расчетов по химическим уравнениям реакций. Одним из главных законов является закон эквивалентов веществ;

уметь рассчитывать молярные массы и массы веществ эквивалентов простых и сложных веществ;

владеть рядом понятий химии как науки об атомах, такими как моль, закон Авогадро, стехиометрические коэффициенты, эквивалент, молярная масса. Количество вещества в реакциях выражать в числе моль, а массу в килограммах или граммах, что в химических превращениях разрешено Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

1.1. Основные понятия химии

Химия — одна из естественных наук о веществах, закономерностях их превращений, сопровождающихся изменением состава и структуры, а также об энергетике и кинетике этих процессов. В настоящее время известно более 700 тыс. неорганических и более 20 млн органических соединений.

Существующие представления о строении материи, свойствах веществ и природе химических и физических явлений базируются на *атомно-молекулярном учении*, основные положения которого были впервые изложены М. В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии». Согласно современной трактовке все вещества состоят из атомов или молекул, находящихся в непрерывном движении, между которыми существуют силы притяжения и отталкивания. Атомы способны существовать как в свободном состоянии, так и в соединениях

с атомами того же самого или другого вида, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется их строением. *Атомы состоят из положительно заряженного ядра и окружающих его отрицательно заряженных электронов*, образующих электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

Сущность *химических явлений* состоит в перегруппировке атомов (без изменения состава их ядер), сопровождающейся разрывом химических связей в исходных веществах и образованием новых химических связей в продуктах реакций.

Изменение физического состояния веществ при парообразовании, плавлении, конденсации, кристаллизации и других процессах называют **физическими явлениями**.

Химический элемент (Э) — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер. В настоящее время известны 117 химических элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем.

Атомное ядро — центральная часть атома, состоящая из Z протонов (${}_{+1}^1\text{p}$) и N нейтронов (1_0n), в которой сосредоточена его основная масса. Относительные массы протона и нейтрона практически одинаковы и близки к 1 (индекс слева вверху), а элементарные электрические заряды — разные, соответственно +1 и 0 (индекс слева внизу).

Заряд ядра — положительный, равный по величине количеству протонов в ядре, соответствует порядковому номеру элемента в Периодической системе элементов. Сумма чисел протонов и нейтронов атомного ядра называется *массовым числом* (A):

$$A = Z + N$$

Изотопы — разновидность одного и того же химического элемента (Э) с одинаковым числом протонов (зарядом ядер), но с различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре. Они обозначаются следующим образом: ${}^A_Z\text{Э}$.

Нижний индекс характеризует количество протонов в ядре атома элемента, а верхний — массовое число, т.е. суммарное количество протонов и нейтронов, например:



Изотопы водорода имеют специальные символы и названия:

- *протий* ${}^1_1\text{H}$ (ядро состоит из одного протона);
- *дейтерий* ${}^2_1\text{D}$ (ядро состоит из одного протона и одного нейтрона);
- *третий* ${}^3_1\text{T}$ (ядро состоит из одного протона и двух нейтронов).

Химические свойства изотопов одного химического элемента одинаковы.

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

Пример 1.1.

1. Молекула воды (H_2O) состоит из двух атомов водорода (H) и одного атома кислорода (O).

2. Молекула аммиака (NH_3) состоит из одного атома азота (N) и трех атомов водорода (H).

По своему составу все вещества подразделяются на простые и сложные.

Простые вещества состоят из атомов одного элемента, например, H_2 — водород, Cl_2 — хлор, P_4 — фосфор, S_8 — сера и т.д.

Некоторые химические элементы в свободном состоянии могут образовывать несколько простых веществ, различающихся по строению и свойствам, например:

- C — алмаз, графит, лонсдейлит (найден в метеоритах и получен искусственно), карбин (с цепочечным строением молекул), фуллерены (имеют сферические молекулы, например, C_{60} , C_{70} и C_{84}), графен (получен в ядерных реакторах);
- O — кислород, озон;
- S — ромбическая, моноклинная и полимерная сера;
- P — белый, красный, черный и т.д. фосфор.

Это явление называется *аллотропией*, а различные простые вещества, образованные одним и тем же химическим элементом, — *аллотропическими видоизменениями*, или модификациями, этого элемента.

Аллотропия вызывается двумя причинами:

- 1) различным числом атомов в молекуле (кислород O_2 и озон O_3);

2) образованием различных кристаллических форм (алмаз и графит).

Сложные вещества состоят из атомов различных химических элементов (H_2O – вода, HCl – хлороводород (в растворе воды хлороводородная или соляная кислота), H_2SO_4 – серная кислота, Na_2O – оксид натрия, NaOH – гидроксид натрия и т.д.).

Международная **атомная единица массы** (а.е.м.) равна $1/12$ массы нуклида ^{12}C – основного изотопа природного углерода:

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

Относительная атомная масса (A_r) химического элемента (Э) – безразмерная величина, равная отношению среднего значения масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности к $1/12$ массы атома нуклида углерода ^{12}C . Поэтому относительные атомные массы элементов, приводимые в Периодической системе элементов, отличаются от целочисленных значений:

$$A_r = m_{\text{э}} / (m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/12),$$

где $m_{\text{э}}$ – среднее значение масс всех изотопов данного элемента с учетом их процентного содержания в природе; $m_{^{12}\text{C}}$ – масса атома изотопа углерода ^{12}C .

Пример 1.2. Природный элемент хлор (атомный номер 17) состоит из двух изотопов – $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,53%) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,47%).

Отсюда относительная атомная масса элемента хлора равна

$$A_{r(\text{Cl})} = (0,7553 \cdot 35 + 0,2447 \cdot 37) / 2 = 35,453.$$

Абсолютная масса атома элемента ($m_{\text{э}}$) равна его относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.

$$A_{r(\text{Mg})} = 24,305;$$

$$m_{\text{Mg}} = 24,305 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,036 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса (M_r) – безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

$$M_r = m_{\text{в}} / (m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/12),$$

где $m_{\text{в}}$ – масса молекулы данного вещества.

Относительная молекулярная масса химического соединения равна сумме относительных атомных масс составляющих его атомов.

Пример 1.3.

а) Относительная молекулярная масса оксида бора (B_2O_3) равна

$$M_{r(B_2O_3)} = 2A_{r(B)} + 3A_{r(O)} = 2 \cdot 10,810 + 3 \cdot 15,999 = 69,617;$$

б) Относительная молекулярная масса сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) равна

$$M_{r(Al_2(SO_4)_3)} = 2A_{r(Al)} + 1 \cdot 3 \cdot A_{r(S)} + 4 \cdot 3 \cdot A_{r(O)};$$

$$M_{r(Al_2(SO_4)_3)} = 2 \cdot 26,982 + 1 \cdot 3 \cdot 32,060 + 4 \cdot 3 \cdot 15,999 = 342,132.$$

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

Количество вещества — это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль (n) — количество вещества, содержащее столько структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько содержится атомов в 12 г нуклида углерода-12 (^{12}C).

Количество частиц в 1 моле любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ (число, или постоянная, Авогадро, N_A). Постоянная Авогадро имеет размерность — моль $^{-1}$.

Масса 1 моля вещества называется его молярной массой (обозначается M , измеряется в г/моль). Она равна отношению массы вещества (m_B) к соответствующему количеству вещества (n):

$$M = m_B / n.$$

С помощью вышеприведенной формулы, зная молярную массу вещества (M), можно вычислить количество молей вещества (n):

$$n = m_B / M.$$

Молярная масса вещества (M) численно равна его относительной молекулярной массе (M_r), однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая — безразмерная.

$$M = N_A \cdot m_{1 \text{ мол.}} = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r = M_r.$$

Это означает, что если масса одной молекулы вещества равна, например, 80 а.е.м. (SO_3), то масса одного моля молекул равна 80 г. Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. *Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей* (при замене в случае необходимости а.е.м. на грамм). Например, уравнение реакции $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ означает, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора (галогены двухатомны) с образованием двух молекул хлорида натрия или, что одно и то же, два моля натрия реагируют с одним молем хлора с образованием двух молей хлорида натрия.

Пример 1.4. Сколько атомов содержится в 12,708 г меди (Cu)?

Атомная масса (A_{Cu}) равна 63,54 г/моль. Определим количество молей вещества в 12,708 г меди:

$$n_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} / A_{\text{Cu}} = 12,708 \text{ г} / 63,54 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моля.}$$

Определим число структурных единиц (атомов Cu), используя постоянную Авогадро (N_A):

$$N_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot N_A = 0,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{23} \text{ атомов.}$$

1.2. Основные химические законы

1. Закон сохранения массы веществ (М. В. Ломоносов, 1748 г., А. Л. Лавуазье, 1789 г.): *масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции.*

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходят 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 в то время понимали величину, характеризующую количество материи.

В начале XX в. формулировка закона сохранения массы подверглась пересмотру в связи с появлением теории отно-

сительности (А. Эйнштейн, 1905 г.), согласно которой масса тела зависит от его скорости и, следовательно, характеризует не только количество материи, но и ее движение. Полученная телом энергия ΔE связана с увеличением его массы Δm соотношением

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2,$$

где c — скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Так как 1 кДж энергии соответствует изменению массы на $\sim 10^{-11}$ г, а энергетические эффекты химических реакций находятся в пределах 10—1000 кДж на единицу количества вещества, то величина Δm в химических реакциях практически не может быть измерена и ею можно пренебречь. Это соотношение имеет значение для ядерных реакций, где ΔE в $\sim 10^6$ раз больше, чем в химических реакциях.

Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Этот закон является основой количественного химического анализа.

Расчеты по химическим уравнениям

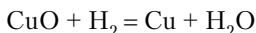
В реальных химических процессах из-за неполного протекания реакций и потерь масса продуктов обычно меньше теоретически рассчитанной. *Выходом реакции (h) называют отношение реальной массы продукта ($m_{\text{практ}}$) к теоретически возможной ($m_{\text{теор}}$), выраженное в долях единицы или в процентах:*

$$h = (m_{\text{практ}} / m_{\text{теор}}) \cdot 100\%.$$

Если в условиях задач выход продуктов реакции не указан, в расчетах его принимают за 100% (количественный выход).

Пример 1.5. Сколько граммов меди (Cu) образуется при восстановлении 8 г ее оксида (CuO) водородом (H₂), если выход продуктов реакции составил 82% от теоретического?

Решение.



1. Рассчитаем теоретический выход меди по уравнению реакции:

молярная масса CuO равна $64 + 16 = 80$ г/моль;

при восстановлении 80 г (1 моль) CuO образуется 64 г (1 моль)

Cu;

при восстановлении 8 г CuO образуется x граммов Cu;

$$x = (8 \cdot 64) / 80 = 6,4 \text{ г.}$$

2. Определим, сколько граммов меди образуется при выходе продукта 82%:

при 100% выходе (теоретическом) образуется 6,4 г Cu;

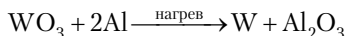
при 82% выходе (практическом) образуется x граммов Cu;

из пропорции находим:

$$x = (6,4 \cdot 82) / 100 = 5,25 \text{ г.}$$

Пример 1.6. Определим практический выход реакции получения вольфрама (W) методом алюминотермии, если из 33,14 г концентрата руды, содержащей оксид вольфрама (WO_3) и невосстанавливающиеся примеси (массовая доля примесей $w = 0,3$, или 30%), было получено 12,72 г металла.

Решение.



1. Определим массовую долю WO_3 в 33,14 г концентрата руды:

$$w_{\text{WO}_3} = 1,0 - 0,3 = 0,7 \text{ (или 70\%);}$$

$$m_{\text{WO}_3} = w_{\text{WO}_3} \cdot m_{\text{руды}} = 0,7 \cdot 33,14 = 23,2 \text{ г.}$$

2. Определим теоретический выход вольфрама в результате восстановления 23,2 г WO_3 порошком алюминия:

молярная масса WO_3 равна $184 + 16 \cdot 3 = 232$ г/моль;

по уравнению реакции из 232 г (1 моль) WO_3 образуется 187 г (1 моль) W;

из 23,2 г WO_3 , содержащегося в 33,4 г концентрата руды, образуется x граммов W;

из пропорции находим:

$$x = (23,2 \cdot 187) / 232 = 18,7 \text{ г W.}$$

3. Рассчитаем практический выход вольфрама:

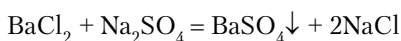
18,7 г W образуется при 100% выходе (теоретическом);

12,72 г W составляют y процентов теоретического выхода.

$$y = (12,72 \cdot 100) / 18,7 = 68\%.$$

Пример 1.7. Сколько граммов осадка сульфата бария (BaSO_4) образуется при сливании растворов, содержащих 20,8 г хлорида бария (BaCl_2) и 18,0 г сульфата натрия (Na_2SO_4)?

Решение.



Расчет массы продукта реакции ведут по исходному веществу, взятому в недостатке (меньшее количество молей).

1. Предварительно определим, какое из двух исходных веществ находится в недостатке.

Молярная масса BaCl_2 равна $137 + 2 \cdot 35,5 = 208$ г/моль.

Молярная масса Na_2SO_4 равна $2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 132$ г/моль.

Количество молей реагентов (n), взятое для получения осадка, будет составлять:

$$n_{\text{BaCl}_2} = m_{\text{BaCl}_2} / M_{\text{BaCl}_2} = 20,8 / 208 = 0,1 \text{ моль};$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 18,0 / 132 = 0,136 \text{ моль}.$$

Следовательно, Na_2SO_4 взят в избытке и дальнейшие вычисления следует вести по взятому в недостатке BaCl_2 , который в данной реакции прореагирует полностью.

2. Определим количество граммов выпавшего осадка BaSO_4 .

Молярная масса BaSO_4 равна $137 + 32 + 4 \cdot 16 = 233$ г/моль;

из 208 г (1 моль) BaCl_2 образуется 233 г (1 моль) BaSO_4 ;

из 20,8 г (0,1 моль) BaCl_2 образуется y г (0,1 моль) BaSO_4 .

$$y = (233 \cdot 20,8) / 208 = 23,3 \text{ г}.$$

2. Закон постоянства состава (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 1.8. CuS — сульфид меди.

$$m_{\text{Cu}} : m_{\text{S}} = A_{\text{Cu}} : A_{\text{S}} = 64 : 32 = 2 : 1.$$

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.

Массовая доля элемента ($w_{\text{Э}}$) показывает, какую часть составляет масса данного элемента от всей массы вещества:

$$w_{\text{Э}} = (n \cdot A_{r(\text{Э})}) / M_r$$

где n — число атомов; $A_{r(\text{Э})}$ — относительная атомная масса элемента; M_r — относительная молекулярная масса вещества.

Пример 1.9. Зная количественный элементный состав соединения, установим его простейшую молекулярную формулу.

1. Обозначим формулу некоторого соединения с относительной молекулярной массой M_r , состоящего, например, из трех элементов, как $A_xB_yC_z$.

2. Рассчитаем отношение $x : y : z$ через массовые доли элементов:

$$\begin{aligned} w_A &= (x \cdot A_{r(A)}) / M_r, & x &= (w_A \cdot M_r) / A_{r(A)}; \\ w_B &= (y \cdot A_{r(B)}) / M_r, & y &= (w_B \cdot M_r) / A_{r(B)}; \\ w_C &= (z \cdot A_{r(C)}) / M_r, & z &= (w_C \cdot M_r) / A_{r(C)}. \end{aligned}$$

$$x : y : z = (w_A / A_{r(A)}) : (w_B / A_{r(B)}) : (w_C / A_{r(C)}).$$

3. Найденные числа делим на наименьшее их значение и затем приводим к целочисленному соотношению между x , y и z .

4. Записываем формулу соединения.

3. Закон кратных отношений (Д. Дальтон, 1803 г.): *если два химических элемента образуют между собой несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа.*

Например, в молекулах соединений N_2O ; NO ; N_2O_3 ; NO_2 ; N_2O_5 числа атомов кислорода, приходящиеся на два атома азота, относятся между собой как 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Соблюдение законов постоянства состава и кратных отношений

В отличие от закона сохранения массы, законы постоянства состава и кратных отношений не являются всеобщими. В связи с открытием изотопов выяснилось, что *соотношение между массами элементов, входящих в состав данного вещества, постоянно лишь при условии постоянства изотопного состава этих элементов.* При изменении изотопного состава элементов меняется и массовый состав соединений. Например, тяжелая вода (D_2O) содержит ~ 20% H_2 , а обычная вода (H_2O) — только 11%.

В начале XX в. Н. С. Курнаков, изучая сплавы металлов, обнаружил наличие в них соединений переменного состава, в которых на единицу массы одного элемента приходится

разная масса другого элемента. Например, в сплаве таллия (Tl) с висмутом (Bi) на одну единицу массы Tl приходится от 1,24 до 1,82 единицы массы Bi.

Впоследствии было установлено, что соединения переменного состава встречаются не только в сплавах металлов, но и среди других твердых тел: оксидов, соединений металлов с серой, азотом, углеродом, водородом и т.д. Так, оксид титана(II) имеет состав от $TiO_{0,59}$ до $TiO_{1,33}$ в зависимости от способа его получения.

По предложению Н. С. Курнакова вещества немолекулярного строения (с атомной, ионной или металлической решеткой), состав которых непостоянен и зависит от условий их получения, названы *бертоллидами*. Вещества молекулярного строения (состоящие из молекул), имеющие постоянный состав, названы *дальтонидами*.

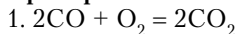
В связи с наличием соединений переменного состава в современную формулировку закона постоянства состава следует внести уточнение: *состав соединений с молекулярной структурой является постоянным независимо от способа их получения, в отличие от соединений с немолекулярной структурой*.

Если не соблюдается закон постоянства состава, т.е. два элемента образуют друг с другом соединения переменного состава, то в этом случае не соблюдается и закон кратных отношений.

4. Закон объемных отношений (Гей-Люссак, 1808 г.): *объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа*.

Следствие: *стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получают газообразные вещества*.

Пример 1.10.



При окислении двух объемов оксида углерода (CO) одним объемом кислорода (O_2) образуются два объема диоксида углерода (CO_2), т.е. объем исходной реакционной смеси уменьшается на один объем.



При синтезе аммиака (NH_3) из азота (N_2) и водорода (H_2) один объем азота реагирует с тремя объемами водорода, при этом образуются два объема аммиака, таким образом, объем исходной газообразной реакционной смеси уменьшится в два раза.