

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



1

ЗАКОНЫ
И КОНЦЕПЦИИ



УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией
академика РАН А. Ю. Цивадзе

В двух томах

1

ЗАКОНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Допущено
Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений
подготовки 04.00.00 Химия в качестве учебного
пособия для обучающихся по основным
образовательным программам высшего
образования уровня бакалавриат и специалитет
по направлению подготовки 04.03.01
и специальности 04.05.01



Москва
Лаборатория знаний

УДК 546
ББК 24.1я73
О-28

Серия основана в 2009 г.

Авторы:

Е. В. Савинкина, В. А. Михайлов, Ю. М. Киселёв, О. В. Сорокина,
Л. Ю. Аликберова, М. Н. Давыдова

Общая и неорганическая химия : в 2 т. Т. 1 : Законы
О-28 и концепции / Е. В. Савинкина [и др.] ; под ред. академика РАН
А. Ю. Цивадзе. — М. : Лаборатория знаний, 2018. — 491 с. : ил. —
(Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-906828-08-8

В учебном издании, написанном преподавателями МИТХТ имени М. В. Ломоносова Московского технологического университета и химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, изложен курс общей и неорганической химии в соответствии с программой обучения по химико-технологическим специальностям. Учебник выходит в двух томах.

В томе 1 изложены законы и концепции — обязательное содержание химического образования. Наряду с общими понятиями химии, познавательными историческими экскурсами, обучающими примерами, как использовать Периодическую систему, изложены основы термодинамики, химической кинетики, химии растворов, основы строение вещества и координационной химии комплексных соединений. Некоторые разделы заканчиваются заданиями, на которые в конце учебника приведены подробные решения и ответы. Необходимый для решения многих задач справочный материал размещен на сайте издательства <http://pilotLZ.ru/files/10512/>

Для студентов химических, химико-технологических и технических университетов.

УДК 546
ББК 24.1я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

Том 1

ЗАКОНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Художественный редактор *В. А. Прокудин*. Технический редактор *Т. Ю. Федорова*

Компьютерная верстка: *В. И. Савельев*

Подписано в печать 10.11.17. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 40,30. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Классификация неорганических веществ	4
1.1. Развитие понятий о химических элементах, веществах простых и сложных	4
1.2. Классификация на основе поведения в водных растворах	6
1.3. Классификация по строению и типу связей	9
1.4. Классификация по составу	12
1.5. Классификация простых веществ	14
1.5.1. Металлы	15
1.5.2. Неметаллы	17
1.5.3. Простые вещества с амфотерными свойствами	18
1.5.4. Благородные газы	19
1.6. Классификация неорганических соединений	20
1.6.1. Гидроксиды	20
1.6.2. Оксиды	26
1.6.3. Соли	29
2. Химические реакции	33
2.1. Составление уравнений реакций	33
2.1.1. Реакции ионного обмена	33
2.1.2. Окислительно-восстановительные реакции	34
2.2. Стехиометрические расчеты в химии	43
2.2.1. Расчеты по уравнениям реакций	44
2.2.2. Закон эквивалентов. Расчеты	45
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ	
3. Энергетика химических реакций	48
3.1. Основные понятия химической термодинамики.	48
3.1.1. Материя, вещество, энергия	49
3.1.2. Система, внешняя среда, фаза	50
3.1.3. Внутренняя энергия, теплота и работа	51
3.1.4. Виды термодинамических систем	54
3.2. Первый закон термодинамики	56
3.2.1. Изменение внутренней энергии	56
3.2.2. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия	58
3.2.3. Энтальпия образования вещества	60
3.2.4. Закон Гесса и его следствия	62
3.2.5. Зависимость энтальпии от температуры и давления	65

4. Направление химической реакции	68
4.1. Необратимые и обратимые процессы	68
4.1.1. Направленность процессов в химии	68
4.1.2. Понятия необратимости и обратимости в термодинамике	70
4.2. Второй закон термодинамики	72
4.2.1. Энтропия	73
4.2.2. Энтропия вещества и ее зависимость от температуры и давления	74
4.2.3. Энтропия реакции	78
4.3. Направление реакции в закрытой системе. Критерий	81
4.3.1. Энергия Гиббса	81
4.3.2. Энтальпийный и энтропийный факторы	84
4.3.3. Энергия Гельмгольца	87
4.4. Скорость химической реакции	88
4.4.1. Основные понятия	88
4.4.2. Односторонние реакции	90
4.4.3. Влияние температуры на скорость химической реакции	94
4.5. Направление окислительно-восстановительных реакций	96
4.5.1. Гальванические элементы и окислительно-восстановительные электроды	96
4.5.2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы	99
4.5.3. Направление окислительно-восстановительных реакций. Критерий	103
4.5.4. Стандартные электродные потенциалы и способы их представления	106
5. Химическое равновесие	110
5.1. Условие равновесия	110
5.1.1. Основные положения	110
5.1.2. Химический потенциал	113
5.1.3. Уравнение изотермы химической реакции	114
5.1.4. Степень протекания реакции	117
5.2. Закон действующих масс	118
5.2.1. Развитие представлений	118
5.2.2. Константы равновесия	123
5.2.3. Сдвиг химического равновесия	128
5.2.4. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. Уравнение Нернста	132
5.3. Фазовые равновесия	136
5.3.1. Условия фазовых равновесий	136
5.3.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	138
5.3.3. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем	142
5.3.4. Очистка веществ	149

ОСНОВЫ ХИМИИ РАСТВОРОВ

6. Общие свойства растворов	152
6.1. Основные определения	152
6.2. Термодинамика процесса растворения	154
6.3. Растворы неэлектролитов	161
6.3.1. Законы Рауля	161
6.3.2. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа	167
7. Химические равновесия в растворах	169
7.1. Равновесия в растворах электролитов	169
7.1.1. Электролитическая диссоциация.	169
7.1.2. Гетерогенные ионные равновесия	171
7.2. Кислотно-основные равновесия	174
7.2.1. Теории кислот и оснований	174
7.2.2. Протолитические равновесия.	176
7.2.3. Гидролиз	185
7.2.4. Совместные протолитические и гетерогенные равновесия	188

ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

8. Строение атома	198
8.1. Развитие представлений о строении атома. Электронное строение атома	198
8.2. Принципы описания квантовых систем	203
8.3. Уравнение Шрёдингера для атома водорода	207
8.4. Многоэлектронные атомы	214
8.5. Основные характеристики атома	220
8.6. Строение атомного ядра	224
8.7. Радиоактивность. Ядерные реакции	227
8.8. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	237
8.8.1. Историческая справка. Систематизация элементов до Менделеева	237
8.8.2. Периодический закон, открытый Менделеевым.	241
8.8.3. Структура Периодической системы элементов	246
8.8.4. Периодическое изменение свойств элементов.	250
9. Химическая связь.	256
9.1. Развитие представлений о валентности и химической связи. Классические модели химической связи	256
9.2. Параметры химической связи	260
9.3. Ионная связь.	266
9.4. Металлическая связь	275
9.5. Квантовохимические модели ковалентной связи	278
9.5.1. Метод валентных связей	278
9.5.2. Метод молекулярных орбиталей	292

10. Агрегатные состояния вещества	305
10.1. Межмолекулярные взаимодействия	305
10.1.1. Силы Ван дер Ваальса	305
10.1.2. Водородная связь	309
10.2. Конденсированное состояние вещества	313
10.2.1. Жидкости.	313
10.2.2. Твердые вещества	317

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

11. Общие сведения о комплексных соединениях	334
11.1. Состав комплексных соединений	334
11.2. Номенклатура комплексных соединений	337
11.3. Классификация комплексных соединений	339
11.3.1. Комплексы с неорганическими лигандами.	339
11.3.2. Комплексы с органическими лигандами	342
11.4. Химическая связь в комплексных соединениях.	346
11.4.1. Метод валентных связей	346
11.4.2. Теория кристаллического поля	352
11.4.3. Метод молекулярных орбиталей	361
11.4.4. Теория кислот и оснований Льюиса	365
11.5. Изомерия комплексных соединений	368
11.5.1. Внутрисферная изомерия	368
11.5.2. Междусферная изомерия	371
11.6. Свойства комплексных соединений	372
11.6.1. Устойчивость комплексных соединений	372
11.6.2. Реакции с участием комплексных соединений.	385

ОТВЕТЫ	391
-------------------------	------------

ВВЕДЕНИЕ

1 Классификация неорганических веществ

Для систематического описания свойств веществ необходима их классификация. В отличие от органической химии, где классификация соединений основана на одном общем признаке — наличии одной или нескольких функциональных групп, в случае неорганических соединений приходится рассматривать сразу целый ряд признаков, обуславливающих те или иные химические свойства. Поэтому проблема классификации неорганических веществ до сих пор остается не до конца решенной.

В неорганической химии вещества делят на классы. Однако границы между классами нечеткие, поскольку часто позволительно принимать во внимание различные характеристики веществ. Постараемся правильно оценить достоинства и недостатки различных способов классификации.

1.1. Развитие понятий о химических элементах, веществах простых и сложных

Уже в древности философы полагали, что все тела состоят из элементов. Но впервые само понятие химического элемента возникло лишь в XVII в. Английский ученый Бойль¹ в 1661 г. в книге «Химик-скептик» определил элементы как «первоначальные и простые, вполне не смешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те части, из которых составлены все так называемые «смешанные тела» и на которые последние могут быть в конце концов разложены». Он ввел представление о первичных корпускулах (мельчайших частицах) как элементах и о вторичных корпускулах как сложных телах. Бойль считал элементы именно веществами. Однако он ошибочно (как мы теперь знаем) относил воду к элементам, а золото, медь, ртуть и серу — к соединениям или смесям.

Великий русский ученый Ломоносов² в работе «Элементы математической химии» в 1741 г. ввел представление об атомах как о мельчайших

¹ БОЙЛЬ Роберт (1627–1691) — физик, химик и богослов. Один из основоположников научного общества, которое в 1662 г. преобразовалось в Лондонское Королевское общество. Бойль экспериментально обосновал атомистическую теорию, способствовал становлению химии как науки, ввел экспериментальный метод исследования в химию, заложил начала химического анализа.

² ЛОМОНОСОВ Михаил Васильевич (1711–1765) — русский ученый-энциклопедист, первый российский академик. Его исследования относились к математике, физике, химии, геологии, почвоведению, астрономии. Первым из русских ученых приступил к подготовке учебников по химии и металлургии. Ему принадлежит заслуга создания Московского университета (1755), для которого он составил проект и учебную программу. Кроме того, Ломоносов написал ряд трудов по истории, экономике, филологии, заложил основы русского литературного языка.

частицах веществ, способных связываться в более крупные частицы (корпускулы) — по нашим представлениям, в молекулы, из которых состоят сложные вещества.

Французский ученый-естествоиспытатель Лавуазье¹ первым научился выделять из соединений простые вещества. Он предположил, что «элемент» весит меньше, чем соединение. Лавуазье, предложивший в 1789 г. «Таблицу простых тел» — по существу первую классификацию элементов, применял элемент и простое тело как одинаковые термины.

В начале XIX в. английский ученый Дальтон² определил элемент как вещество, состоящее из атомов одного вида. В разных веществах присутствуют атомы, отличающиеся по массе; при превращениях веществ атомы не изменяются, а только перегруппировываются. Дальтон писал: «Мы с таким же успехом можем стараться прибавить новую планету в Солнечную систему, как уничтожить или создать атом водорода». Дальтон открыл *закон кратных отношений*:

если два элемента образуют несколько соединений, то в этих соединениях массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого, относятся как целые числа.

Шведский ученый Берцелиус³ в 1814–1818 гг. опубликовал таблицу, в которой указал атомные массы (веса) 46 элементов и данные о процентном составе около 2000 проанализированных им соединений. В 1841 г. Берцелиус предложил понятие *аллотропии*. Так называют свойство некоторых элементов (например, углерода и серы) существовать в виде различных простых веществ.

Таким образом, ученые многих стран внесли свой вклад в развитие представлений о химических элементах. Но все же решающую роль здесь сыграли работы великого русского ученого Менделеева⁴. Он первым начал

¹ ЛАВУАЗЬЕ Антуан-Лоран (1743–1794) — французский химик. В своей лаборатории Лавуазье провел многочисленные опыты, в которых он определял изменения масс веществ при их прокаливании и горении. Он также заложил основы органического анализа. Кроме того, Лавуазье — один из основателей термохимии.

² ДАЛЬТОН Джон (1766–1844) — английский химик и физик; считается создателем химической атомистики. Проводил наблюдения и эксперименты по преломлению света, изучал природу теплоты, предложил теорию испарения и смешения газов. В 1802 г. открыл один из основных законов газового состояния. Сформулировал и обосновал основные положения атомно-молекулярного учения. Автор одного из фундаментальных законов химии — закона кратных отношений (1803).

³ БЕРЦЕЛИУС Йенс Якоб (1779–1848) — шведский химик и минералог. Открыл элементы церий (1803), селен (1817), торий (1828). В 1824–1825 годах впервые получил в свободном состоянии кремний, титан, тантал и цирконий. Создал (1812–1819) электрохимическую теорию сродства, сыгравшую прогрессивную роль в развитии химии. На ее основе построил классификацию элементов и их соединений. Ввел современные символы атомов химических элементов и формулы соединений (1814). Разработал ряд методов химического анализа. Определил атомные массы (веса) 46 элементов.

⁴ МЕНДЕЛЕЕВ Дмитрий Иванович (1834–1907) — русский ученый. В 1861 г. создал первый русский учебник по органической химии. В 1868 г. приступил к работе над книгой «Основы химии». При создании этого учебника он и открыл периодический закон и составил Периодическую систему элементов. В эти же годы Менделеев активно занимался проблемами так называемых неопределенных химических соединений, создал химическую (гидратную) теорию водных растворов, нашел общее уравнение состояния газов. Менделеев создал физическую теорию весов, разработал методы точного взвешивания.

различать термины «элемент» и «простое тело». В качестве одной из ярких иллюстраций он называл элемент углерод и простые вещества уголь, графит и алмаз. Менделеев создал Периодическую систему элементов, которая отражала свойства простых и сложных веществ (в зависимости от атомной массы химического элемента). Согласно *современным представлениям*, **химический элемент — это совокупность одинаковых атомов**.

Если химические связи существуют между атомами одного и того же элемента — это простое вещество. Поскольку атомы могут быть связаны друг с другом различным образом, элемент иногда образует несколько простых веществ — аллотропных модификаций.

Вопросы

1.1. Какие аллотропные модификации углерода известны? Рассмотрите способы связывания атомов в различных модификациях. Сравните физические и химические свойства различных форм углерода.

1.2. Покажите, как меняются свойства простых веществ при изменении порядкового номера элемента в Периодической системе. Какие закономерности при этом наблюдаются?

1.3. Между атомами благородного газа (в простом веществе) нет химических связей. Можно ли считать химическими соединениями другие простые вещества?

1.2. Классификация на основе поведения в водных растворах

Одна из классификаций сложных веществ основана на свойствах их водных растворов. В 1887 г. шведским химиком Аррениусом¹ была предложена **теория электролитической диссоциации**, согласно которой при растворении многих неорганических веществ (электролитов) появляются заряженные частицы (**ионы**), способные перемещаться в растворе и проводить электрический ток. **Электролиты**, которые диссоциируют (распадаются) на ионы полностью (необратимо), называют **сильными**. В разбавленных водных растворах сильных электролитов присутствуют только продукты диссоциации — катионы и анионы. В растворах **слабых электролитов** наряду с ионами содержатся также недиссоциированные молекулы.

Электролиты делят на кислоты, основания, соли (табл. 1.1.).

¹ АРРЕНИУС Сванте Август (1859–1927) — шведский ученый, один из основателей физической химии и электрохимии. Основные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций. На основе экспериментальных данных по электропроводности сильно разбавленных растворов разработал теорию электролитической диссоциации. Активно изучал кинетику химических реакций. Лауреат Нобелевской премии по химии (1903 г.).

Таблица 1.1

Продукты диссоциации различных электролитов

Класс соединений	Катионы	Анионы	Примеры соединений
Кислота	H^+	A^{n-}	$H^+ NO_3^-$
Основание	M^{n+}	OH^-	$Na^+ OH^-$
Соль	M^{n+}	A^{n-}	$Na^+ NO_3^-$

При диссоциации кислот (табл. 1.2 и 1.3) в растворе повышается концентрация гидратированных катионов водорода, и среда (раствор) становится кислой. Сильные кислоты, например серная, в водном растворе диссоциируют необратимо:



Таблица 1.2

Некоторые кислоты и основания

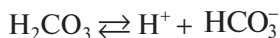
Вещества	Сильные	Слабые
Основания	KOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	NH ₃ · H ₂ O
Кислоты	HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ , HNO ₃	H ₃ PO ₄ , H ₂ CO ₃ , H ₂ S

Таблица 1.3

Химические свойства кислот

Реагируют с металлами. Если металл находится в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, выделяется водород и образуется соль (исключения — HNO ₃ и другие кислоты, анионы которых проявляют окислительные свойства). $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$
Реагируют с основными и амфотерными оксидами. $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$
Реагируют с основными и амфотерными гидроксидами. $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$
Реагируют с солями (если образуется более слабая или летучая кислота). $ZnCl_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2HCl \uparrow$
При нагревании некоторые кислоты разлагаются. $H_2SiO_3 \xrightarrow{\text{нагревание}} SiO_2 + H_2O$

Слабые кислоты (например, угольная) в водном растворе подвергаются обратимой диссоциации:



Сильные основания (табл. 1.2 и 1.4), например гидроксид натрия, необратимо диссоциирующие в водном растворе с образованием гидроксид-ионов, создают сильнощелочную среду:

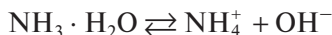


Таблица 1.4

Химические свойства оснований

Растворимые основания (щёлочи)	Малорастворимые основания
<p>Реагируют с кислотами и кислотными оксидами, а также с амфотерными оксидами и гидроксидами.</p> $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{KOH} + \text{Be}(\text{OH})_2 = \text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$	<p>Реагируют с кислотами и кислотными оксидами.</p> $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
<p>При умеренном нагревании не разлагаются.</p>	<p>При умеренном нагревании могут разлагаться.</p> $\text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
<p>Реагируют с растворами солей (если в состав соли входит металл, способный образовывать малорастворимый гидроксид).</p> $\text{FeSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$	<p>Реакции с растворами солей не характерны.</p>

Слабые основания, обратимо диссоциируя в воде, также создают щелочную среду. В их растворах (например, в растворе аммиака) имеются как исходные гидратированные молекулы (не следует употреблять термин «гидроксид аммония» — такого соединения не существует), так и продукты диссоциации:



Многие катионы металлов и анионы кислот, образующиеся при растворении соли в воде, могут подвергаться обратимому гидролизу, в результате чего в растворе соли среда становится кислой ($\text{pH} < 7$)¹ или щелочной ($\text{pH} > 7$), т. е. происходит так называемый «гидролиз соли по катиону или по аниону».

В дальнейшем были предложены и другие теории кислот и оснований. Наибольшее распространение получила «протонная (протолитическая) теория кислот и оснований», созданная датским физикохимиком Брёнстедом² и независимо английским химиком Лаури³. В основу этой теории по-

¹ Водородный показатель, или «рН», используют для количественной оценки кислотности среды (равновесной концентрации катионов оксония H_3O^+ в растворе). $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$.

² БРЁНСТЕД Йоханнес Николаус (1879–1947) — датский физикохимик. Один из авторов протонной теории кислот и оснований; развил теорию кислотно-основного катализа.

³ ЛАУРИ (ЛОУРИ) Томас Мартин (1874–1936) — английский химик. Основные научные работы посвящены органической химии, прежде всего изучению оптической активности органических соединений. Автор нескольких работ по теории водных и неводных растворов кислот и оснований. В 1928 г. предложил протонную теорию кислот и оснований.

ложено представление о том, что частицы в растворе могут быть донорами H^+ (кислотами¹) и акцепторами H^+ (основаниями).

В теориях Аррениуса и Брэнстеда—Лаури используются разные способы описания кислот и оснований и их поведения в водном растворе, однако при практическом применении они хорошо согласуются: обе теории подразумевают, что в растворах кислот среда кислотная, в растворах оснований — щелочная. Среда в растворах солей зависит от того, как взаимодействуют с водой ионы, образующиеся при их диссоциации.

Вопросы

1.4. В растворе хлорида ртути(II) почти не содержится ионов. Можно ли считать это вещество солью?

1.5. Проиллюстрируйте на конкретных примерах сходство и различия понятий кислот и оснований в теориях Аррениуса и Брэнстеда—Лаури.

1.6. Теория электролитической диссоциации и протолитическая теория рассматривают только хорошо растворимые вещества. Можно ли, используя эти теории, классифицировать другие вещества, например малорастворимые гидроксиды металлов?

1.3. Классификация по строению и типу связей

Исходя из природы частиц и природы взаимодействия между ними, все многообразие веществ может быть сведено к нескольким основным типам: ионные соединения, молекулярные вещества, полимеры (высокомолекулярные соединения) и металлы.

Вещества чисто ионного или чисто молекулярного строения встречаются редко, тем не менее такая классификация удобна и позволяет объяснить физические и химические свойства веществ.

Ионные соединения образуются при взаимодействии типичных металлов и неметаллов. К ионным соединениям относятся соли, а также оксиды и гидроксиды активных металлов. Из-за большой разницы в электроотрицательностях атомов, составляющих ионные вещества, происходит переход валентных электронов атома металла к атому неметалла. Катионы и анионы можно рассматривать как несжимаемые шары определенного радиуса, между которыми действуют электростатические силы. Каждый ион стремится окружить себя максимальным числом ионов противоположного знака и в то же время расположиться на возможно большем расстоянии от одноименно заряженных ионов. Важную роль играют и размеры ионов: чем больше радиус катиона, тем больше анионов он может разместить вокруг себя.

¹ В водных средах H^+ существует в виде гидратированных катионов, простейший из них — катион оксония H_3O^+ .

Свойства ионных соединений можно объяснить исходя из их строения. Например, в твердом состоянии ионные соединения, как правило, плохо проводят электрический ток, а в расплавах имеют высокую ионную электропроводность. Это объясняется тем, что в кристаллических структурах ионы закреплены в определенных позициях и не могут перемещаться на заметные расстояния, а в расплаве они могут свободно двигаться под действием электрического поля.

Ионные кристаллы имеют высокие температуры плавления и низкую летучесть, поскольку при плавлении или испарении этих веществ происходит разрыв многих связей: ведь там очень много противоположно заряженных ионов, которые притягиваются друг к другу.

Ионные кристаллы обычно очень твердые, их кристаллическую решетку трудно деформировать. Если это все же удалось сделать, кристаллы разрушаются. Хрупкость таких соединений объясняется особенностями ионной связи: как только ионы хоть немного сдвинулись со своих мест, вместо сил притяжения начинают действовать силы отталкивания, и кристалл раскалывается.

Многие ионные соединения хорошо растворимы в воде. При растворении электролита в воде его ионы гидратируются (взаимодействуют с молекулами воды) — выделяется энергия, компенсирующая затраты на разрушение кристаллической решетки. В разбавленном водном растворе катионы и анионы равномерно распределены среди молекул воды (растворителя) и удалены друг от друга. В очень концентрированных растворах они образуют ассоциаты, строение которых похоже на то, как частицы расположены в кристаллах.

Молекулярные вещества построены из молекул, атомы в молекулах связаны ковалентными связями. В твердом или жидком состоянии между молекулами действуют межмолекулярные силы. К молекулярным веществам относятся простые вещества-неметаллы (водород, кислород, азот, галогены), а также многие соединения элементов с близкими электроотрицательностями (например, галогениды и оксиды неметаллов).

Свойства молекулярных веществ также определяются особенностями строения. Большинство этих веществ летучи и отличаются низкими температурами плавления и кипения. В твердом состоянии молекулярные слои легко сдвигаются относительно друг друга под действием механических сил. Молекулярные соединения — типичные диэлектрики.

Дополнительные силы притяжения между молекулами могут быть обусловлены образованием водородных связей. Соединения с водородной связью (вода, фтороводород, аммиак, кислородсодержащие неорганические кислоты) по своему строению занимают промежуточное положение между низкомолекулярными веществами и полимерами.

В **полимерах (высокомолекулярных соединениях)** атомы могут соединяться ковалентными связями с образованием «макромолекул» — пространственной решетки (каркаса), сеток или цепей.

Полимерную *каркасную структуру* имеют, например, алмаз и кварц (одна из модификаций диоксида кремния). Для алмаза характерна тетраэдрическая координация всех атомов углерода и высокосимметричная довольно плотная упаковка. Аналогичное строение имеют кремний, германий, карбид кремния, сульфид цинка и многие другие простые и сложные вещества. Одни каркасные структуры построены из атомов одного вида, другие — из атомов разных видов. В структуре кварца каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния.

Наличие трехмерного каркаса в структуре таких соединений объясняет их важнейшие свойства: высокую твердость и прочность, очень высокие температуры плавления и кипения, нерастворимость в любых растворителях. Перевести такое вещество в раствор можно лишь путем проведения химической реакции с разрушением ковалентных связей между атомами.

Слоистая полимерная структура реализована, например, в кристаллах графита. Плоские шестиугольники из атомов углерода объединены в плоские сетки, напоминающие соты. Расстояние между слоями почти в 2,5 раз больше, чем расстояние между атомами углерода в слое, что указывает на слабую связь между слоями. Слоистую структуру имеют также иодиды кадмия, свинца и некоторых других металлов, некоторые силикаты — минералы талька, глины, слюды. Так, способность глин к набуханию и их пластичность обусловлена тем, что между непрерывными слоями кремнекислородных тетраэдров могут внедряться молекулы воды.

Соединения с *цепочечной структурой* по своим свойствам приближаются к низкомолекулярным веществам. Такое строение имеют некоторые силикаты (асбест), одна из модификаций триоксида серы, сульфид кремния.

Металлические структуры построены из атомов металлов. К металлам относятся элементы с низкой электроотрицательностью; эти атомы слабо удерживают свои валентные электроны. Металлические свойства проявляют большинство металлов — простых веществ, сплавы металлов, соединения металлов между собой и с некоторыми неметаллами. Согласно принятым представлениям, металлические структуры характеризуются наличием положительно заряженного остова, в котором частицы связаны благодаря взаимодействию с «электронным газом» — делокализованными электронами. Такая связь между атомами в жидких и твердых металлах называется *металлической*.

Благодаря наличию обобществленных легко мигрирующих электронов металлы (металлические вещества) обладают высокой тепло- и электропроводностью. При нагревании твердого металла колебания катионов в узлах кристаллической решетки усиливаются. Поэтому с повышением температуры электрическое сопротивление металлов увеличивается. Высокая

пластичность и ковкость металлов связана с тем, что металлическая связь допускает довольно большое смещение катионов без разрушения кристаллической решетки.

Вопросы

1.7. Приведите примеры простых веществ, образующих аллотропные модификации с разными типами связи. Сравните их физические и химические свойства.

1.8. Назовите оксиды, относящиеся к ионным, молекулярным и полимерным соединениям. Могут ли существовать оксиды, обладающие свойствами металлических соединений?

1.9. К каким веществам следует отнести сульфат аммония в рамках классификации по строению и типу связей?

1.4. Классификация по составу

По элементному составу неорганические вещества можно разделить на **простые** вещества (состоят из атомов одного вида) и **химические соединения** (т. е. сложные вещества, которые образованы атомами нескольких видов). Обычно отдельно рассматривают очень сложные вещества — комплексные соединения.

Среди простых веществ выделяют типичные металлы (щелочные и щелочноземельные), неметаллы (большинство *p*-элементов), амфотерные элементы и благородные газы. Амфотерные элементы проявляют химические свойства, характерные как для металлов, так и для неметаллов (Be; *p*-элементы-металлы; все *d*-элементы).

Основой для классификации простых веществ служит отношение к кислороду (самому распространенному в природе элементу) и воде (самому распространенному соединению кислорода).

Кислород образует соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. Соединения, состоящие из атомов двух элементов, один из которых — кислород в степени окисления (–II), называются **оксидами**. К оксидам не относятся фториды кислорода, пероксиды и другие соединения, где у кислорода степень окисления отлична от (–II).

Присоединение воды к оксидам (формальное или реальное) приводит к образованию гидроксидов. Существуют орто- и метагидроксиды (табл. 1.5).

В зависимости от химических свойств оксиды и гидроксиды подразделяют на основные (например, K_2O , KOH), кислотные (например, SO_3 , H_2SO_4) и амфотерные (например, ZnO , $Zn(OH)_2$).

Таблица 1.5

Формы гидроксидов

Орто-гидроксиды	$\text{Э}(\text{ОН})_3$	$\text{Э}(\text{ОН})_4$ или $\text{H}_4\text{ЭO}_4$	$\text{ЭO}(\text{ОН})_3$ или $\text{H}_3\text{ЭO}_4$	$\text{Э}(\text{ОН})_6$ или $\text{H}_6\text{ЭO}_6$
Мета-гидроксиды	$\text{ЭO}(\text{ОН})$ или HЭO_2	$\text{ЭO}(\text{ОН})_2$ или $\text{H}_2\text{ЭO}_3$	$\text{ЭO}_2(\text{ОН})$ или HЭO_3	$\text{ЭO}_2(\text{ОН})_2$ или $\text{H}_2\text{ЭO}_4$

Оснóвные оксиды и гидроксиды образуют щелочные и щелочноземельные элементы, магний, таллий(I), а также *d*-элементы в низших степенях окисления. Их главное свойство — способность к взаимодействию с кислотами и кислотными оксидами. Оксиды щелочных и щелочноземельных элементов, магния и таллия(I) реагируют с водой, образуя соответствующие гидроксиды. Хорошо растворимые в воде гидроксиды щелочных элементов, стронция, бария и таллия(I) называют *щелочами*. Для них характерны реакции не только с кислотными, но и с амфотерными соединениями.

Кислотные оксиды и гидроксиды образуют неметаллы, а также некоторые *p*-металлы и *d*-элементы в высших степенях окисления. Большинство кислотных гидроксидов хорошо растворяются в воде и могут быть получены прямым взаимодействием соответствующих растворимых оксидов с водой. Они активно реагируют с оснóвными и амфотерными оксидами и гидроксидами. Малорастворимые кислотные гидроксиды (гидроксиды кремния, молибдена, вольфрама и других элементов) и соответствующие им оксиды взаимодействуют только с оксидами и гидроксидами активных металлов (при сплавлении либо в концентрированных растворах).

Остальные гидроксиды и соответствующие им оксиды *амфотерные*. Они малорастворимы в воде (как и другие амфотерные вещества) и не реагируют с ней, но при взаимодействии с кислотами и щелочами образуют растворимые продукты.

Оснóвные и кислотные свойства оксидов и гидроксидов можно сравнивать, руководствуясь положением элементов в Периодической системе. По периоду слева направо усиливаются кислотные свойства оксидов и соответствующих гидроксидов, по группе сверху вниз усиливаются их оснóвные свойства.

Кислотные, оснóвные и амфотерные оксиды или гидроксиды (кислоты и основания) взаимодействуют друг с другом, образуя *соли*. Реакция между кислотой и основанием называется *реакцией нейтрализации*. В реакции нейтрализации с участием хотя бы одного гидроксида всегда образуется наряду с солью малодиссоциированное соединение вода. Выделяют средние (например, CaSO_4), кислые ($\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$), оснóвные ($(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$), двойные ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$), смешанные (HgClF) соли.

Средние соли состоят из катиона одного металла (одного элемента) и аниона кислоты. Если в состав соли входит два разных катиона (элемента) — это *двойная соль*. При наличии в составе аниона атомов водорода соль

называют *кислой*; если в состав соли входят гидроксогруппы или атомы кислорода, это *основная соль*.

Химические соединения, в составе которых присутствуют два элемента, относят к бинарным соединениям (это не оксиды и не соли!). Из достаточно «простых» оксидов, гидроксидов, солей, бинарных соединений могут образоваться более сложные. Например, под действием щелочей нерастворимые в воде амфотерные оксиды и гидроксиды могут быть переведены в растворимые, но более сложные соединения с координационными связями:



Такие соединения называют *комплексными (координационными)* или просто комплексами.

Вопросы

1.9. Составьте схемы реакций, соответствующих превращениям «элемент — оксид — гидроксид — соль» для (а) типичного металла; (б) неметалла; (в) элемента с амфотерными свойствами.

1.10. К какому классу неорганических веществ (по составу) следует отнести (а) аммиак; (б) гидрат аммиака; (в) сероводород; (г) галогеноводороды?

1.11. К какому классу соединений относятся CO , NO , NO_2 , $(\text{MgAl}_2)\text{O}_4$, $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$?

1.5. Классификация простых веществ

Очень давно, еще с древних времен было замечено, что некоторые вещества имеют много общего: блеск, ковкость, пластичность, хорошая теплопроводность. Эти вещества (как позднее выяснилось, это были простые вещества) называли *металлами*. Все остальные простые вещества, не обладающие свойствами металлов, называют *неметаллами*.

Большинство простых веществ — металлы. Важное свойство металлов — их высокая электропроводность. Металлы имеют также много общих химических свойств, в первую очередь способность образовывать простые катионы. К типичным металлам относят щелочные и щелочноземельные элементы, а также магний. Эти элементы имеют низкие значения электроотрицательности ($<1,25$).

Свойства простых веществ-неметаллов, как физические, так и химические, весьма разнообразны. Однако можно выявить некоторые общие свойства, например для всех неметаллов характерно образование анионов. К неметаллам относится большинство *p*-элементов. У неметаллов значения электроотрицательности ($>2,00$) существенно выше, чем у металлов.

Многие вещества проявляют (в той или иной степени) свойства и металлов, и неметаллов. Такие простые вещества относятся к амфотерным (*от греч.* амфотерос — и тот и другой). Для этих элементов характерно образование как катионов, так и анионов. К амфотерным можно отнести *s*-элемент бериллий Be, *p*-элементы, которые нельзя считать типичными неметаллами, и все *d*-элементы. Они характеризуются промежуточными (между металлами и неметаллами) значениями электроотрицательности (1,25–2,00), но поскольку соответствующие простые вещества обладают хорошей электропроводностью, эти элементы нередко относят также к металлам.

Для наглядности в Периодической системе элементов можно провести «диагональ амфотерности» через элементы Be, Al, Ge, Sb, Po, отделяющую металлы от неметаллов.

Газообразные простые вещества элементов VIIA (18-й) группы долгое время не могли заставить реагировать с другими, даже очень реакционно-способными, веществами; поэтому эти столь неактивные элементы называли «инертными газами». Но позже оказалось, что эти газы все же способны образовывать химические соединения, например с фтором. Поэтому сейчас эти элементы называют «благородными газами» и объединяют с неметаллами (однако иногда рассматривают отдельно, следуя традиции).

Даже при классификации простых веществ возникают определенные проблемы. Так, главное физическое свойство металлов, отличающее их от неметаллов, — это высокая электропроводность, уменьшающаяся с ростом температуры (электронная проводимость). Однако в последние годы было показано, что некоторые вещества, традиционно относимые к неметаллам (водород, фосфор), также могут существовать в металлическом состоянии. Долгое время считалось, что неметаллы, для которых больше характерны окислительные свойства, не способны образовывать простые катионы (в отличие от металлов, проявляющих восстановительные свойства). Оказалось, что это не так. Были получены соединения, содержащие катионы неметаллов, например катион диоксида I_2^+ , катион диоксигенила O_2^+ .

1.5.1. Металлы

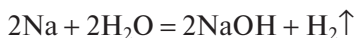
Свойства металлов совершенно не похожи на свойства всех остальных веществ — это заметили еще наши далекие предки. Не случайно, при первой попытке классификации простых веществ их разделили на металлы и неметаллы. Металлы (96 элементов Периодической системы) имеют много общих свойств, обусловленных особенностями строения их атомов и природой химической связи.

Атомы «типичных металлов» имеют самые низкие значения электроотрицательности. К типичным металлам относят 11 элементов: щелочные

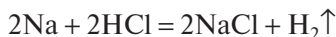
и щелочноземельные элементы, а также магний. Атомы этих элементов легко теряют внешние (валентные) электроны. Именно стремлением атомов этих металлов образовывать катионы объясняется их высокая восстановительная способность.

При образовании химических связей типичные металлы используют все свои внешние электроны, поэтому их степени окисления совпадают с номерами групп, в которых они расположены.

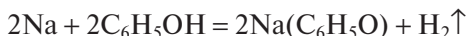
Типичные металлы в обычных условиях реагируют со многими неметаллами (например, с фтором, иодом, серой). Они легко окисляются кислородом (большинство — при комнатной температуре), взаимодействуют с водой (при этом выделяется такое количество теплоты, что натрий плавится, а калий может загореться):



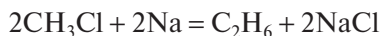
Поэтому при хранении активные металлы (кроме магния) изолируют от воздуха и влаги, погружая в инертную жидкость — вазелин, масло, керосин. Реакции активных металлов с кислотами также протекают очень бурно. При этом выделяется водород и образуются соли (например, хлориды при взаимодействии с хлороводородной кислотой):



Подобным образом протекают реакции типичных металлов с карбоновыми кислотами, спиртами и фенолом:



Активные металлы также восстанавливают галогеналканы (реакция Вюрца):



Чтобы обнаружить присутствие катионов некоторых активных металлов, их соединения вносят в бесцветное пламя газовой горелки. Катионы натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в лиловый, кальция — в кирпично-красный, лития — в малиновый.

В соединениях металлы — это всегда катионы, они не могут входить в состав ни простых, ни сложных анионов.

Вопросы

1.12. Охарактеризуйте (кратко) расположение типичных металлов (а) в Периодической системе и (б) в электрохимическом ряду напряжений?

1.13. Что можно сказать о строении простых веществ, образованных металлами? Какой тип химической связи реализуется в твердых металлах?

1.14. Какие особенности строения атомов типичных металлов делают их сильными восстановителями?

[. . .]

В авторском коллективе – опытные преподаватели Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова Московского технологического университета и химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Законы и концепции общей и неорганической химии – фундамент химического образования. Усвоение этих основ необходимо при изучении любой области химии и многих родственных дисциплин. Этот материал студенты изучают на начальном этапе обучения общей и неорганической химии, как правило, на первом курсе.

Структура учебного пособия следует классическому подходу, в основе которого периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Специальные главы посвящены химической термодинамике, химии растворов, строению вещества, координационной химии комплексных соединений, причем эти сложные темы изложены на доступном для студента-первокурсника уровне и вместе с тем достаточно строго и полно. По мере необходимости основной текст сопровождают вопросы, на которые в конце пособия приведены ответы (почти всегда с подробными объяснениями и, если это уместно, с расчетами и иллюстрациями).

Для студентов химических, химико-технологических и технических вузов.