

БАКАЛАВРИАТ И СПЕЦИАЛИТЕТ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В. В. Кириллов



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

В. В. КИРИЛЛОВ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

РЕКОМЕНДОВАНО

*УМО РАН по классическому университетскому
и техническому образованию в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлениям подготовки
«Холодильная, криогенная техника
и системы жизнеобеспечения», «Биотехнология»,
«Продукты питания из растительного сырья»,
«Продукты питания животного происхождения»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА · КРАСНОДАР
2020

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я73

К 43 Кириллов В. В. Неорганическая химия. Теоретические основы : учебник / В. В. Кириллов. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 352 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4376-5

Изложены основные понятия и законы химии, рассмотрены современные представления о строении атома и природы химической связи, термодинамические и кинетические аспекты протекания химических реакций. Должное внимание уделено периодическому закону Д. И. Менделеева, физико-химической теории растворов, окислительно-восстановительным реакциям и электрохимическим процессам. Показана значимость химических взаимодействий для процессов, протекающих в живых и растительных организмах, использующихся в производствах и технологиях.

Рассмотренный материал является необходимым теоретическим фундаментом для изучения химии элементов и их соединений. Содержание учебника дополнено вопросами и упражнениями для самостоятельной работы.

Предназначен для бакалавров, обучающихся по биотехнологическим специальностям. Может быть также использован студентами всех специальностей вузов, в учебную программу которых входят дисциплины «Химия», «Неорганическая химия».

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я73

Рецензенты:

О. В. ВОЛКОВА — доктор технических наук, профессор Научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики;
Н. П. НОВОСЕЛОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии Санкт-Петербургского университета промышленных технологий и дизайна.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© В. В. Кириллов, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

В первую, общетеоретическую часть учебника «Неорганическая химия. Теоретические основы» включены основные понятия и законы химии, вопросы теории строения атома, химической связи, закономерности изменения свойств атомов элементов в соответствии с их положением в Периодической системе, зависимости между структурной веществе и их свойствами. Должное внимание уделено агрегатному состоянию, термодинамике и кинетике химических процессов, учению о растворах, окислительно-восстановительным реакциям и электрохимическим процессам.

Книга охватывает большой фактический материал, в течение ряда лет читаемый автором в Санкт-Петербургском университете низкотемпературных и пищевых технологий (ныне входит в состав Санкт-Петербургского научно-исследовательского университета ИТМО). Содержание учебника даёт необходимый теоретический фундамент для изучения химии элементов и их соединений, которая будет изложена во второй части учебника, предназначенного главным образом для бакалавров и магистрантов пищевых и биотехнологических специальностей.

Основные положения, формулировки законов, которые подлежат обязательному усвоению, выделены курсивом или жирным шрифтом. В книге предлагаются контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы – важнейшей составляющей процесса изучения дисциплины.

Поскольку предлагаемая вниманию общетеоретическая часть учебника не содержит в большинстве своём сведений, касающихся вопросов конкретной специальности, то она может быть использована студентами и бакалаврами высших учебных заведений, в образовательную программу которых входят дисциплины «Химия» или «Неорганическая химия».

Автор выражает глубокую благодарность профессору Н. П. Новосёлову, профессору О. В. Волковой за полезные советы и замечания, С. М. Ореховой, С. Ю. Кудиновой – за подготовку рукописи к печати.

Все замечания, направленные на улучшение содержания книги, будут приняты автором с пониманием и благодарностью.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

1. ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИИ. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Химия – фундаментальная естественная наука, изучающая окружающий нас мир во всём многообразии его форм и явлений. Всё, что нас окружает в виде бесконечного многообразия вещей – от элементарных частиц до планет Солнечной системы, представляет собой материю, т. е. материя является объективной реальностью.

Материя существует в форме вещества и поля (излучения). Вещество – одна из форм материи, которая имеет массу покоя и характеризуется при определенных условиях постоянными физическими и химическими свойствами.

Все вещества состоят из атомов (электронов, протонов, нейтронов). Совокупность этих частиц образует газы, жидкости, твёрдые тела. Поле (излучение) – материальная среда, в которой осуществляется взаимодействие частиц (электромагнитное, гравитационное, ядерное поле). Поле как материя проявляется прежде всего волновыми и энергетическими характеристиками – частотой, длиной волны, интенсивностью. Частицы поля не имеют массы покоя, обладают постоянной скоростью движения, нейтральностью. Примерами излучений являются все виды электромагнитного излучения (γ - и рентгеновские лучи, видимый свет, радиоволны и др.).

Долгое время масса служила критерием деления материи на вещества и излучения. Однако А. Эйнштейн¹ установил, что масса m и энергия E связаны соотношением $E = mc^2$, где c – скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ м/с. Из этого уравнения следует, что масса как признак материи – атрибут вещества, может превращаться в энергию, другой признак материи – атрибут поля. Впоследствии было доказано, что электрон, обладающий массой, может проявлять волновые свойства, а фотон электромагнитного излучения имеет конечную массу, отличную от нуля.

¹ Эйнштейн Альберт (1879–1955) – немецкий физик-теоретик, один из основателей современной теоретической физики. Создатель общей и специальной теории относительности. Нобелевская премия (1921).

Итак, частицы обеих форм материи обладают и массой, и энергией, т. е. характеризуются диалектическим единством корпускулярных² и волновых свойств.

Материя существует в непрерывном движении. Движение – неотъемлемое и всеобщее её свойство, форма её бытия. Нет материи без движения, как и нет движения без материального носителя. Среди большого разнообразия видов движения материи выделим в качестве основных четыре формы: механическую, физическую, химическую и биологическую. Формы движения имеют свои отличительные особенности, обусловленные спецификой их материального носителя.

Примеры: плавление и кристаллизация, поглощение света, превращение веществ, процесс переноса кислорода в клетках организма, движение макротел в пространстве и т. д.

Каждая из этих форм соответствует различному уровню структурной организации материи. Так, химическая форма движения возникает на атомно-молекулярном уровне, физическая – на уровне элементарных частиц. Однако общая тенденция состоит в прогрессирующем их сближении и усилении взаимопроникновения (интеграции). Взаимосвязь химии и физики, перенесение методов исследования одной науки в другую, особенно физических методов в химию, всегда было плодотворным и способствовало их ускоренному развитию. В частности, открытие периодического закона в химии стимулировало развитие атомной физики. И, напротив, химическая форма движения материи описывается законами волновой (квантовой) механики, которая является детищем физики, с одной стороны, и требует использования математических уравнений с другой. Тесно связана химия с другой областью знания – биологией, на стыке которых сформировалась биологическая химия, изучающая процессы, происходящие в живых организмах с участием химических веществ.

Можно сказать, что все формы движения материи взаимосвязаны, хотя, конечно, каждая из этих форм имеет свои, только ей присущие черты.

Разные науки изучают различные формы движения материи. Химия, в частности, изучает химическую форму движения, с которой связаны превращения веществ. Сущность химической формы движения материи заключается в перераспределении валентных электронов между взаимодействующими атомами. Следствием такого взаимодействия является ассоциация атомов в молекулы или диссоциация

² Корпускула (от *лат.* corpusculum) – частица.

молекул на атомы, т. е. образование химических связей или их разрушение.

Химия – это наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях. Изучение строения и свойств, определение механизмов и закономерностей превращения веществ, существующих в природе, также необходимо для решения другой важной проблемы – получения искусственным путём веществ, уже созданных природой, а также веществ, которые в природе не встречаются. Таким образом, можно сказать, что химия не только изучает природные вещества, но и сама создаёт материал для их изучения.

Химия настолько ёмкая и многогранная наука, что различные её разделы представляют собой самостоятельные научные дисциплины. Существуют:

- неорганическая химия – наука о свойствах химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ;
- физическая химия – наука об общих законах, определяющих строение и химические превращения веществ при различных внешних условиях;
- аналитическая химия – наука об определении качественного и количественного состава объектов различного назначения;
- органическая химия – наука, изучающая соединения углерода с другими элементами (CO_2 , CO , HCN , CS_2 традиционно являются объектами неорганической химии);
- общая химия – наука, представляющая собой совокупность ряда разделов неорганической, органической, физической, аналитической химии, а также других направлений химии.

В последние годы интенсивно развивается **бионеорганическая химия**, главная задача которой состоит в установлении влияния комплексных соединений ионов металлов с биоактивными лигандами на протекание важных процессов как в организмах, так и вне их, в частности в технологии получения и хранения пищевых продуктов.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

2.1. Атомно-молекулярное учение. Атом, молекула, элемент. Аллотропия. Смеси и химические соединения

Основные положения атомно-молекулярного учения были изложены в 1741 г. М. В. Ломоносовым³ в труде «Элементы математической химии».

В начале XIX в. Дж. Дальтон развил учение, в частности он показал важность определения относительных масс частиц (атомов), составляющих простые и сложные вещества, сформулировал свойства атома – неделимость.

Основные положения атомно-молекулярного учения сводятся к следующему:

- все вещества состоят из мельчайших частиц, обладающих способностью к взаимному сцеплению;
- существуют два вида частиц: более мелкие (атомы) и более крупные (молекулы);
- все частицы находятся в непрерывном движении, причём с повышением температуры скорость движения частиц увеличивается;
- **молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами;**
- молекулы различных веществ отличаются друг от друга размерами, составом, строением и химическими свойствами.

Атом – наименьшая частица элемента, обуславливающая его химические свойства.

С точки зрения атомно-молекулярного учения каждый отдельный вид атомов называется химическим элементом. Исследования количественных характеристик химических реакций привели к представлению, что сложным веществом является такое, которое можно разложить на два или более веществ меньшей массы, а простое вещество (элемент) разложить нельзя.

³ Ломоносов Михаил Васильевич (1711–1765) – великий русский ученый-энциклопедист-естествоиспытатель, химик и физик. Заложил основы молекулярно-кинетической теории тепла, основы науки о стекле, сформулировал закон сохранения и превращения энергии. Широко известен работами в области металлургии, геологии, атмосферного электричества, истории, литературного русского языка. Основатель Московского университета. Первый русский академик.

С накоплением данных о строении атома понятие «элемент» получило новое содержание.

Химические элемент – это вид атомов с одинаковым зарядом ядра. Так как заряд ядра совпадает с порядковым номером химического элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева⁴, то химическим элементом можно назвать совокупность атомов с одним и тем же порядковым номером.

К моменту создания Д. И. Менделеевым Периодической системы было известно 63 элемента. В настоящее время официально зарегистрированы Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) 118 химических элементов, из них 30 не встречаются в природе; они получены искусственным путем.

Путем соединения атомов одного и того же элемента образуются простые вещества, сочетание же атомов различных элементов приводит к образованию смеси простых веществ или сложного вещества.

Различие между простым веществом и элементом проявляется в том, что могут существовать несколько простых веществ, состоящими из атомов одного и того же элемента. Причем по свойствам эти образования могут значительно отличаться друг от друга. Так, алмаз, графит, фуллерен, карбин являются простыми веществами, они состоят только из атомов углерода. Однако, например, графит отличается от алмаза по химическим и, особенно, по физическим свойствам. В частности, они обладают различной твёрдостью, цветом, пластичностью.

Карбин – кристаллическая модификация углерода с цепочечным строением молекул. Встречается в природе в виде минерала чаоита и может быть получен искусственным путём, например действием лазерного излучения на графит.

Фуллерены – это длинный ряд атомных кластеров общей формулы C_n ($n > 20$), которые представляют собой выпуклые замкнутые многогранники из атомов углерода, имеющие пятиугольные или шестиугольные грани. Фуллерены можно рассматривать как сферическую форму графита. Фуллерен C_{60} состоит из двадцати шестиугольников пятиугольников, внешне напоминая футбольный мяч.

⁴ Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907) – великий русский ученый. Автор фундаментальных исследований по химии, физики, метрологии, химической технологии, метеорологии. Создатель основ химической теории растворов. Наиболее яркая заслуга – открытие периодического закона и предсказание на его основе существования и свойств многих, ещё не открытых химических элементов. Автор фундаментального труда «Основы химии».

Фуллерены получают газозольным, при котором из графита, переведенного в газовое состояние, формируются кластеры углерода.

Другими примерами могут служить: две формы кислорода – кислород и озон; одиннадцать простых веществ, образованных атомами фосфора (самые известные среди них – белый, желтый, красный и черный фосфор). Существование простых веществ в нескольких формах называется **аллотропией**, а отдельные формы – **аллотропическими видоизменениями (аллотропическими модификациями)**. Они могут различаться или числом атомов в молекуле (например, кислород O_2 и озон O_3 ; белый фосфор P_4 и красный фосфор, имеющий полимерное строение), или особенностями расположения атомов относительно друг друга. На рисунке 1 показано взаимное расположение атомов в кристаллических решетках алмаза, графита и фуллерена.

Смеси состоят из отдельных частиц – молекул разных веществ, сохраняющих свои индивидуальные свойства. Неоднородность (гетерогенность) не является обязательной характеристикой смеси. Например, молоко и воздух однородны (гомогенны), хотя и представляют собой смеси. В смесях можно обнаружить составные части по их характерным свойствам, поэтому смесь можно разделить на составные части простыми физическими методами, используя индивидуальные свойства компонентов, входящих в её состав. Для этого применяют соответствующий анализ. *Анализ* – разложение сложных веществ или смесей на составляющие компоненты и определение их соотношения в изучаемой системе.

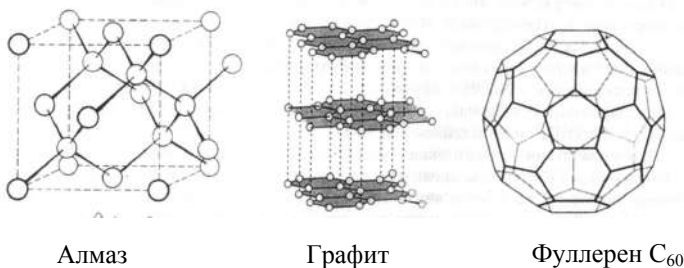


Рис. 1. Кристаллические решетки аллотропических модификаций углерода

Так, механическая смесь мелкоизмельченной серы и порошка железа может быть разделена при помощи магнита. Вещество сульфид железа FeS невозможно разделить на составляющие элементы механическим путем. Другое отличие смеси железа и серы от химического соединения FeS заключается в том, что в смеси может быть любое соотношение между компонентами, а в химическом соединении оно строго определено.

Противоположным методом познания, используемым в химии, является синтез. *Синтез* – процесс получения из нескольких простых или сложных веществ новых соединений большей массы и, что более существенно, с заданными свойствами. Эти свойства предопределяются свойствами исходных веществ и условиями синтеза. Совокупность этих методов составляет основу химических исследований.

2.2. Атомная масса. Молекулярная масса. Моль. Молярная масса. Число Авогадро

Для измерения масс атомов и молекул в химии принята единая система измерения.

В 1961 г. была принята шкала атомных масс, основой которой является атомная единица массы (а.е.м.), представляющая собой 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C .

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m^{12}\text{C} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Таким образом, *относительная атомная масса элемента* A_r – это безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента к 1/12 массы атома ^{12}C . Можно также сказать, что относительная атомная масса элемента – это масса его атома, выраженная в атомных единицах массы. При расчете атомной массы учитывается распространённость изотопов элементов земной коре.

Абсолютная масса атома равна относительной атомной массе, умноженной на 1 а.е.м.

Например, масса атома хлора

$$m(\text{Cl}) = 35,5 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 5,89 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Относительная *молекулярная масса* простого или сложного вещества M_r – это безразмерная величина, равная отношению массы молекулы вещества к 1/12 массы атома ^{12}C . Или, что то же самое, относительная молекулярная масса – это масса молекулы, выраженная в а.е.м.

Молекулярная масса H_2O будет складываться из атомных масс двух атомов водорода и атомной массы одного атома кислорода:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,008 + 15,99 = 18,006 \text{ а.е.м.}$$

Для характеристики количества вещества принято использовать специальную единицу измерения – **моль**.

Моль – количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Число атомов в 12 г изотопа ^{12}C найдём из пропорции:

1 атом ^{12}C имеет массу $12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$ г

N_A атомов ^{12}C имеют массу 12 г \Rightarrow

$$\Rightarrow N_A = \frac{12}{12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}} = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Таким образом, моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц (структурных единиц) этого вещества. Это число частиц обозначается N_A и называется **числом Авогадро**⁵.

Число Авогадро N_A имеет размерность моль⁻¹.

Масса одного моля вещества называется молярной (мольной) массой, обозначается M и выражается в г/моль или кг/моль.

Молярная масса, выраженная в граммах, численно равна молекулярной массе этого вещества, выраженной в атомных единицах массы.

Например, $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль; $M_r = 44$ а.е.м.

Число молей (ν), содержащееся в веществе, масса которого m (г), вычисляется по формуле

$$\nu = \frac{m}{M},$$

где M – молярная масса вещества, г/моль.

Если в системе (например, в растворе) находится N молекул растворенного вещества, то число молей вещества можно рассчитать по формуле

⁵ Авогадро Амедео (1776–1856) – итальянский физик и химик. Заложил основы молекулярной теории, открыл газовый закон. Именем Авогадро названа универсальная постоянная – число молекул в 1 моль вещества. Создал метод определения молекулярных масс, установил количественный атомный состав молекул многих веществ.

$$v = \frac{N}{N_A},$$

где N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

2.3. Основные законы химии

Закон сохранения массы вещества. Открыт М. В. Ломоносовым в 1748 г. В настоящее время может быть сформулирован следующим образом:

Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения закон представляется вполне понятным. Действительно, при химических реакциях атомы не исчезают и не возникают из ничего, их общее количество, а следовательно, и масса, остаются неизменными в результате реакции.

Однако практически все химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами – теплота либо выделяется в окружающее пространство (*экзотермические реакции*), либо поглощается из окружающего пространства (*эндотермические реакции*). Экзотермическими реакциями являются реакции нейтрализации. В качестве примера рассмотрим взаимодействие серной кислоты с раствором гидроксида натрия; тепловой эффект при образовании средней соли составляет 113,7 кДж:



Факт выделения теплоты (энергии) свидетельствует о том, что мы вступаем в противоречие с законом сохранения массы, поскольку в соответствии с соотношением Эйнштейна выделение энергии должно сопровождаться уменьшением массы.

Рассчитаем эту массу из уравнения Эйнштейна, учитывая, что $1 \text{ кДж} = 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2$:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{113,7 \cdot 10^3}{(3 \cdot 10^8)^2} = 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ кг} = 1,26 \cdot 10^{-9} \text{ г}.$$

Даже при взрыве 100 г нитроглицерина, как показывают вычисления, изменение массы также ничтожно мало и составляет $8,9 \cdot 10^{-9} \text{ г}$.

В обоих рассмотренных примерах потери массы составляют около $10^{-8}\%$. Обобщая данные по многим другим реакциям, можно сказать, что закон сохранения массы справедлив для химических реакций, хотя теоретически он не строг. А применительно к процессам, протекающим с выделением очень большого количества энергии, например к термоядерным реакциям, закон использовать нельзя.

Поскольку химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии, а энергии соответствует определенная масса, то закон сохранения массы и закон сохранения энергии трансформируется в один общий закон – **закон сохранения массы и энергии**.

Закон кратных отношений гласит:

Если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то массы одного элемента, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Этот закон вытекает из атомно-молекулярной теории. Так, N_2O , NO , NO_2 , N_2O_5 содержат на 14 г азота 8, 16, 32 и 40 г кислорода соответственно, т. е. массы кислорода, приходящиеся на одну и ту же массу азота, относятся друг к другу как 1:2:4:5. Другим примером являются оксиды углерода CO и CO_2 , в которых массы кислорода 16 и 32 г соответственно, приходящиеся на 12 г углерода, относятся между собой как 1:2.

Следует отметить, что закон справедлив только для веществ, находящихся в газообразном (парообразном) состоянии. Для соединений в твердом состоянии возможны отклонения от этого закона.

Важным этапом на пути становления и развития атомно-молекулярного учения стало открытие *газовых законов*, благодаря чему был определен состав молекул простых веществ, вычислены их молекулярные массы.

Закон объемных отношений Гей-Люссака:

При неизменных температуре и давлении объёмы реагирующих газов относятся между собой и к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.

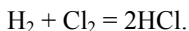
Например, 2 объёма водорода соединяются с 1 объёмом кислорода образуя 2 объёма водяного пара. Сопоставляя атомистическую теорию с законом Гей-Люссака, можно было считать, что в равных объемах газов содержится одинаковое число атомов. Однако такие

представления не согласовывались с экспериментальными данными. Так, при реакции одного объема водорода и одного объема хлора должен был получиться один объем хлороводорода. В действительности образовывались два объема HCl .

В 1811 г. А. Авогадро объяснил простые отношения между объемами газов, наблюдавшиеся при химических реакциях, введя понятие молекулы, и установил закон, ныне носящий его имя.

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

С позиции этого закона удовлетворительно объяснялись экспериментальные факты. Действительно, два объема хлороводорода из одного объема хлора могут образоваться только в том случае, если молекула водорода и хлора «дробятся» пополам, в результате чего появляются две новые молекулы. Значит, молекулы водорода и хлора должны состоять не из одного атома; число атомов должно быть четным и минимальным – два:



Из закона Авогадро вытекают два следствия.

1. Моль любого газа занимает при нормальных условиях (273 К, 0,1 МПа) объем, равный 22,4 л. Этот объем называется **молярным объемом газа** и обозначается V_0 .

Пользуясь этим значением, легко вычислить массу заданного объема газа, объем заданной массы газа и его молекулярную массу, если известны объем и масса газа (напомним, что молекулярная масса, выраженная в а.е.м., численно равна молярной массе, выраженной в г/моль).

Пример 1. Вычислить объем сернистого газа массой 16 г при нормальных условиях (н.у.).

Решение. Молярная масса $M(\text{SO}_2) = 64$ г/моль, поэтому количества вещества сернистого газа $\nu(\text{SO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{16}{64} = 0,25$ моль.

Составляем пропорцию:

1 моль SO_2 занимает объем 22,4 л (н.у.)

0,25 моль SO_2 занимает объем V л (н.у.)

$$V = \frac{0,25 \cdot 22,4}{1} = 5,6 \text{ л.}$$

Видно, что искомым объём газа V равен произведению количества вещества на 22,4:

$$V = \nu \cdot 22,4 = \frac{m}{M} \cdot 22,4.$$

Пользуясь последней формулой, можно рассчитать массу газа, если известен его объём при н.у.

Пример 2. Вычислить массу оксида азота (II), если известно, что его объём при нормальных условиях составляет 33,6 л.

Решение. Из формулы

$$V = \frac{m}{M} \cdot 22,4$$

находим

$$m = \frac{M \cdot V}{22,4} = \frac{30 \cdot 33,6}{22,4} = 45 \text{ г.}$$

Для решения задач подобного рода достаточно выразить количество вещества через его массу и через объём и приравнять эти значения:

$$\nu = \frac{m}{M} \quad \text{и} \quad \nu = \frac{V}{V_0} \Rightarrow \frac{m}{M} = \frac{V}{V_0}. \quad (1)$$

Из последнего соотношения можно рассчитать и массу газа, и его объём:

$$m = \frac{V}{V_0} \cdot M = \nu \cdot M \quad (2)$$

и

$$V = \frac{m}{M} \cdot V_0 = \nu \cdot V_0. \quad (3)$$

В формулах (1)–(3) V_0 – молярный объём газа при нормальных условиях, равный 22,4 л.

Пример 3. Вычислить молекулярную массу газа, если его масса составляет 12 г, а объём при н.у. равен 8,4 л.

Решение. Из формулы (1) находим выражение для вычисления молярной массы и подставляем в него значение параметров из условия задачи.

$$M = \frac{m \cdot V_0}{V} = \frac{12 \cdot 22,4}{8,4} = 32 \text{ г/моль.}$$

Молекулярная масса газа $M_r = 32$ а.е.м.

Если температура и давление газа отличны соответственно от 273 К и 0,1 МПа (не являются нормальными), то вычисления следует проводить, используя уравнение Клапейрона – Менделеева:

$$PV = \frac{m}{M} RT, \quad (4)$$

где P – давление газа, Па; V – его объём, м³; m – масса газа, кг; M – молярная масса, кг/моль; R – газовая постоянная, равная $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; T – абсолютная температура, К.

Пример 4. Вычислите молекулярную массу ацетона, если масса 500 мл его паров при 360 К и давлении 96 кПа составляет 0,93 г.

Решение. Подставляя данные условия задачи в выражение для M из уравнения (4), находим

$$\begin{aligned} M &= \frac{mRT}{PV} = \\ &= \frac{9,3 \cdot 10^{-4} \cdot 8,31 \cdot 360}{9,6 \cdot 10^4 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 580 \cdot 10^{-4} = 58 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 58 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Молекулярная масса ацетона равна 58 а.е.м.

2. *Отношение масс равных объёмов газов равно отношению их молекулярных масс, т. е.*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}}, \quad (5)$$

где m_1 – масса определенного объема первого газа; m_2 – масса того же объема второго газа; M_{r_1} и M_{r_2} – молекулярные массы первого и второго газов соответственно.

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (измеренного при тех же условиях) называется плотностью первого газа по отношению ко второму газу и обозначается $D_{1/2}$.

Тогда, в соответствии с (5):

$$D_{1/2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}} \text{ и } M_{r_1} = D_{1/2} \cdot M_{r_2}. \quad (6)$$

Молекулярная масса газа равна его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молекулярную массу другого газа.

Понятно, что необходимо использовать плотности газов по отношению к тем газам, молекулярные массы которых заранее известны. Чаще всего плотности газов определяют по отношению к водороду или к воздуху. Хотя воздух – смесь нескольких газов, можно говорить о его средней молекулярной массе; она равна 29 а.е.м. Молекулярная масса водорода – 2 а.е.м. Отсюда:

$$M_{r_{\text{газ}}} = 2 \cdot D_{\text{газ/водор.}}; \quad (7)$$

$$M_{r_{\text{газ}}} = 29 \cdot D_{\text{газ/возд.}} \quad (8)$$

Пример 5. Определить молекулярную массу газа, если его плотность по воздуху равна 1,52. Какой объём при н.у. будет занимать этот газ массой 5,5 г?

Решение. Находим молекулярную массу газа по формуле (6):

$$M_{r_{\text{газ}}} = 29 \cdot 1,52 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Искомый объём газа вычисляем по формуле (3):

$$V = \frac{5,5}{44} \cdot 22,4 = 2,8 \text{ л.}$$

Пример 6. Масса 400 мл ацетилена при н.у. равна 0,464 г. Вычислить молярную массу ацетилена и его плотность по водороду.

Решение. Зная молекулярную массу газа, легко вычислить его плотность по водороду исходя из формулы (7):

$$D_{\text{газ/водор}} = \frac{M_{r_{\text{газ}}}}{2} = 13,0.$$

Молекулярная масса (а.е.м.), как известно, совпадает по значению с молярной массой (г/моль). Молярную массу можно рассчитать двумя способами.

1-й способ. Расчет ведем по формуле, использованной в примере 3:

$$M = \frac{m \cdot V_0}{V} = \frac{0,464 \cdot 22,4}{0,4} = 26,0 \text{ г/моль.}$$

2-й способ. Вычисляем количество вещества ацетилена:

$$\nu = \frac{V}{V_0} = \frac{0,4}{22,4} = 0,0179 \text{ моль.}$$

Далее, из соотношения $v = \frac{m}{M}$ находим молярную массу ацетилена:

$$M = \frac{m}{v} = \frac{0,464}{0,0179} \cong 26,0 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса $M_r = 26,0$ а.е.м.

Плотность ацетилена по водороду:

$$D_{\text{ацет./водор}} = \frac{M_{r_{\text{ацет.}}}}{2} = 13,0.$$

Закон эквивалентов формулируется следующим образом:

Массы вступающих в реакцию веществ пропорциональны их эквивалентным массам.

Эквивалентной массой (M^{∂} , г/моль или кг/моль) называется масса одного эквивалента вещества.

Эквивалентом вещества (\mathcal{E} , $1/n$ моль, где $n \geq 1$) называется такое его количество, которое соединяется с одним молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Пример 7. Определить эквиваленты и эквивалентные массы элементов в соединениях HCl, H₂S, NH₃ и CH₄.

Решение. В указанных веществах, как видно из формул, с одним молем атомов водорода соединяются 1 моль атомов хлора, 1/2 моль атомов серы, 1/3 моль атомов азота и 1/4 моль атомов углерода. Поэтому, в соответствии с определением понятия «эквивалент вещества», нетрудно заключить, что

$$\mathcal{E}(\text{Cl}) = 1 \text{ моль, } \mathcal{E}(\text{S}) = 1/2 \text{ моль,}$$

$$\mathcal{E}(\text{N}) = 1/3 \text{ моль и } \mathcal{E}(\text{C}) = 1/4 \text{ моль.}$$

Исходя из молярных масс атомов элементов, определяем эквивалентные массы:

$$M^{\partial}(\text{Cl}) = 35,5 \text{ г/моль; } M^{\partial}(\text{S}) = \frac{32}{2} = 16 \text{ г/моль;}$$

$$M^{\partial}(\text{N}) = \frac{14}{3} = 4,67 \text{ г/моль; } M^{\partial}(\text{C}) = \frac{12}{4} = 3 \text{ г/моль.}$$

Из приведенного примера видно, что эквивалент либо составляет часть моля, либо в пределе равен молю. Соответственно, эквива-

лентная масса или составляет часть молярной массы или в пределе равна молярной массе.

Определяющим обстоятельством, показывающим, какую именно часть моля составляет эквивалент элемента или какую часть молярной массы составляет эквивалентная масса элемента в рассмотренных водородных соединениях, является валентность элемента⁶.

Эквиваленты сложных веществ (оксидов, кислот, оснований, солей) также или составляют часть (долю) от молей этих веществ, или в пределе равны молю. Соответственно, эквивалентные массы названных соединений или составляют долю от молярных масс, или в пределе равны молярным массам. Так, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ моль, поскольку серная кислота является кислотой двухосновной. Значит,

$$M^{\mathcal{E}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

Для одноосновной кислоты HCl эквивалент равен молю, а значения эквивалентной и молярной массы совпадают и равны 36,5 г/моль.

Эквиваленты и эквивалентные массы оснований зависят от числа OH^- -групп в молекулах оснований. В частности,

$$\mathcal{E}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1/3 \text{ моль}; \quad \text{Al}(\text{OH})_3 = \frac{M\text{Al}(\text{OH})_3}{3} = 26 \text{ г/моль}.$$

Эквивалентную массу оксида можно вычислить путем сложения эквивалентных масс элемента и кислорода. Например:

$$\begin{aligned} M^{\mathcal{E}}(\text{Al}_2\text{O}_3) &= M^{\mathcal{E}}(\text{Al}) + M^{\mathcal{E}}(\text{O}) = \\ &= \frac{M(\text{Al})}{3} + \frac{M(\text{O})}{2} = 9 + 8 = 17 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

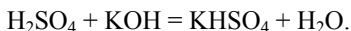
Массы эквивалентных солей, равно как и эквиваленты солей, также составляют долю от молярных масс или от молей. Эта доля зависит от числа атомов металла в формуле соли и от валентности металла. Конечно, если молекула соли состоит из одного атома одновалентного металла, то эквивалент равен молю, а значения эквивалентной и молярной массы равны между собой. Так,

$$\mathcal{E}(\text{NaCl}) = \text{моль}; \quad M^{\mathcal{E}}(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}.$$

Мы рассмотрели эквиваленты и эквивалентные массы сложных соединений, учитывая, например, основность кислоты или число

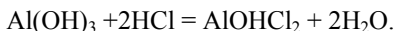
⁶ Валентностью называется способность атома данного элемента соединяться с определённым числом атомов других элементов с образованием ковалентной химической связи.

ОН⁻-групп в молекуле оснований (кислотность основания) только исходя из формулы вещества, вне зависимости от реакции, в которую оно вступает. Но, серная кислота, являясь, в принципе, кислотой двухосновной, может в данной частной реакции проявлять основность, равную единице. Например, такую основность она проявляет в реакции с гидроксидом калия при образовании кислой соли:



В этом случае $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{моль}$; $M^{\mathcal{P}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$.

Аналогичным образом, трехкислотное основание $\text{Al}(\text{OH})_3$ (три гидроксидные группы ОН⁻) может в конкретной реакции, например с хлороводородной кислотой, проявлять кислотность, равную двум (из трёх ОН⁻-групп на кислотный остаток Cl^- замещаются только две); при этом образуется основная соль:



В этом случае

$$\mathcal{E}\text{Al}(\text{OH})_3 = 1/2 \text{ моль}; \quad M^{\mathcal{P}}\text{Al}(\text{OH})_3 = \frac{M(\text{Al}(\text{OH})_3)}{2} = 39 \text{ г/моль}.$$

Закон эквивалентов может быть использован для вычисления эквивалентных масс простых и сложных соединений. Кроме того, и это представляется наиболее важным, использование закона эквивалентов значительно упрощает расчеты по химическим реакциям, в ряде случаев избавляет от необходимости записывать уравнение реакции, если есть данные по количеству вещества одного из участников реакции.

Пример 8. При сгорании 7,50 г металла образовалось 14,16 г оксида металла. Вычислите эквивалентную массу металла.

Решение. Масса вступившего в реакцию кислорода:

$$m(\text{кисл}) = m(\text{окс}) - m(\text{мет}) = 14,16 - 7,50 = 6,66 \text{ г}.$$

На основании закона эквивалентов:

$$\frac{m_{(\text{мет})}}{m_{(\text{кисл})}} = \frac{M_{(\text{мет})}^{\mathcal{E}}}{M_{(\text{кисл})}^{\mathcal{E}}},$$

отсюда

$$M_{(\text{мет})}^{\mathcal{E}} = \frac{m_{(\text{мет})} \cdot M_{(\text{кисл})}^{\mathcal{E}}}{m_{(\text{кисл})}} = \frac{7,5 \cdot 8}{6,66} = 9,00 \text{ г/моль}.$$

Пример 9. Сколько граммов соды можно разложить при действии на неё раствора, содержащего 0,4 эквивалента HCl?

Решение. По закону эквивалентов и по условию задачи:

$$v^{\text{экв}}(\text{HCl}) = v^{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,4.$$

Если число молей равно отношению массы вещества к его молярной массе, то число эквивалентов вещества равно отношению массы вещества к его эквивалентной массе:

$$v^{\text{экв}} = \frac{m}{M^{\text{э}}}$$

или, применительно к задаче:

$$\begin{aligned} v^{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M^{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \Rightarrow \\ \Rightarrow m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= v^{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M^{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= v^{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2} = 0,4 \cdot 53 = 21,2 \text{ г.} \end{aligned}$$

Масса, эквивалентная Na_2CO_3 , равна половине её молярной массы, поскольку в формуле соли содержатся два одновалентных атома металла.

Видно, что использование закона эквивалентов позволило решить задачу без написания уравнения реакции, а значит, и без расчетов по этому уравнению.

Закон постоянства состава заключается в следующем:

Данное химическое соединение, каким бы способом оно ни было получено, имеет один и тот же постоянный состав.

С точки зрения атомно-молекулярной теории существование этого закона представляется понятным – так как молекула данного вещества всегда имеет постоянный состав, то постоянный состав имеет и само вещество. По предложению Н. С. Курнакова⁷ соединения постоянного состава стали называть дальтонидами в честь английского химика Д. Дальтона⁸, атомная теория которого явилась основой для признания закона постоянства.

⁷ Курнаков Николай Семенович (1860–1941) – советский химик, академик Петербургской Академии наук, впоследствии – АН СССР (1913). Основные научные работы посвящены изучению комплексных и интерметаллических соединений и солевых систем. Положил начало новому разделу химии – физико-химическому анализу, впервые открывшему возможности изучения сложных многокомпонентных систем.

⁸ Дальтон Джон (1766–1844) – английский химик и физик, член Лондонского королевского общества (1822). Открыл закон зависимости расширения газов при постоянном давлении от температуры, зависимости растворимости газов от их парциальных давлений. Теоретически предсказал и сформулировал закон кратных отношений.

Однако последующее развитие химии привело к выводу о существовании также и соединений переменного состава, поэтому постоянства состава имеет ограниченное приложение – он справедлив главным образом только для веществ в газообразном состоянии.

Для твердых веществ возможны отклонения, как и от закона кратных отношений. Так, состав карбидов титана и циркония в зависимости от условий их получения может меняться, в этих соединениях не наблюдается простых стехиометрических отношений, которые отображаются целочисленными подстрочными коэффициентами. Известны карбиды циркония ZrC_x , где x меняется от 0,62 до 1,0; оксиды титана (II), состав которых может колебаться от $TiO_{0,8}$ до $TiO_{1,2}$.

Соединения переменного состава часто называют бертоллидами в честь французского химика К. Бертолле⁹. Они получаются в результате кристаллизации вещества с дефектами в кристаллической решетке – пустотами или избыточными атомами. Благодаря такой структуре кристаллов бертоллиды нашли применение в качестве полупроводников.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Дайте определение понятия «вещество».
2. Какие формы движения материи существуют? Дайте краткую характеристику каждой из этих форм.
3. В чём проявляется диалектическое единство частиц материи?
4. Что изучает химическая наука? Какие разделы химии можно считать самостоятельными научными дисциплинами, что они собой представляют?
5. Сформулируйте основные положения атомно-молекулярного учения.
6. Дайте определения понятиям «атом», «молекула», «химический элемент».
7. В чём состоит различие понятий «молекулярная масса» и «молярная масса»? Что такое моль?

⁹ Бертолле Клод Луи (1748–1822) – французский химик, член Парижской АН (1780). Основные научные исследования относятся к неорганической химии, химии растворов и сплавов. Химия конденсированного состояния, по словам академика Н. С. Курнакова, во многом базируется на «законах, предвиденных Бертолле». Вместе с А. Л. Лавуазье и другими разработал новую химическую номенклатуру и классификацию тел.

8. Используя значение числа Авогадро, вычислите в граммах массу одной молекулы аммиака.

Ответ: $2,82 \cdot 10^{-23}$ г.

9. В чём состоит различие между простым веществом и элементом? Что такое аллотропия? Назовите аллотропические модификации углерода, кислорода, фосфора. Чем они отличаются друг от друга?

10. Сформулируйте законы химии: массы и энергии; кратных отношений; постоянства состава. Чем можно объяснить тот факт, что для некоторых твёрдых веществ (оксидов, карбидов) наблюдаются отклонения от закона постоянства состава?

11. Используя следствие из закона Авогадро, вычислите:

а) массу 2,8 л (н.у.) сернистого газа;

б) объём (н.у.), который занимает оксид азота (I), если его масса равна 2,75 г;

в) из скольких атомов состоит молекула брома, если плотность паров брома по воздуху составляет 5,51 г?

Ответ: а) 8,0 г; б) 1,4 л; в) из двух атомов.

12. Для растворения 4,21 г металла потребовалось 3,68 г серной кислоты. Рассчитайте эквивалентную массу металла и объём выделившегося водорода (н.у.). Для расчетов используйте закон эквивалентов.

Ответ: 56,0 г/моль; 0,84 л.

13. На вопрос: «Из чего состоит вода?» был дан ответ, что она состоит из двух веществ – кислорода и водорода. Можно ли согласиться с таким ответом, и если нет, то почему? Предложите свой вариант ответа.

ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА, ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1.1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Первым доказательством существования мельчайших частиц вещества был закон кратных отношений Дальтона. Эти мельчайшие частицы ещё в Древней Греции в V в. до н. э. были названы атомами, т. е. неделимыми. Однако экспериментальные факты, полученные при исследовании явлений радиоактивности, фотоэффекта, электролиза, природы катодных и каналовых лучей, свидетельствовали о сложности структуры «неделимого» атома. Было установлено наличие в атомах положительного и отрицательного зарядов, причём всю массу атомов составляют в основном частицы с положительным зарядом.

1.1.1. Планетарная модель атома. Ядро атома. Изотопы и изобары

Обобщая известные экспериментальные данные и используя свои опыты по рассеянию α -частиц металлической фольгой, Э. Резерфорд¹⁰ в 1911 г. предложил планетарную модель атома. Согласно этой модели, атом состоит из ядра, занимающего очень малую часть объёма атома (диаметр ядра атома, по расчётам Резерфорда, имел порядок 10^{-12} см, размер атомов $\sim 10^{-8}$ см) и в котором сосредоточена почти вся его масса, и электронов, движущихся вокруг ядра подобно планетам Солнечной системы. Положительный заряд ядра равен сумме отрицательных зарядов электронов, поэтому атом электронейтрален. В дальнейшем Резерфорд рассчитал *заряды ядер атомов элементов, которые оказались равными порядковым номерам элементов в Периодической системе.*

В настоящее время общепринятым является тот факт, что атом состоит из ядра, в состав которого входят протоны и нейтроны, и электронов. *Протон* – частица, имеющая положительный заряд

¹⁰ Резерфорд Эрнест (1871–1937) – английский физик. Один из создателей учения о радиоактивности и строении атома (планетарная модель). Открыл α - и β -лучи и установил их природу. Впервые осуществил искусственные превращения стабильных изотопов нескольких элементов. Нобелевская премия (1908).

$1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл и массу $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. *Нейтрон* – частица электронейтральная, т. е. не имеющая заряда. Масса нейтрона примерно такая же, как масса протона (точнее, в 1,00218 раз больше). *Электрон* – частица, несущая отрицательный заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл и имеющая массу $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг.

Поскольку в целом атом электронейтрален, то число протонов в атоме равно числу электронов. Зная положение элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева, можно легко определить число элементарных частиц в атоме того или иного элемента. Например, в ядре атома натрия, имеющем порядковый номер 11 и относительную атомную массу (массовое число) 23, находятся 11 протонов, 12 ($23 - 11$) нейтронов, а в поле ядра движутся 11 электронов.

Если обозначить число нейтронов, массовое число элемента и его порядковый номер буквами N , A и Z соответственно, то нетрудно видеть, что $N = A - Z$.

Протоны и нейтроны называются *нуклонами*. Число нуклонов в ядре обозначают, как правило, слева сверху от символа элемента, а число протонов – слева внизу, например ${}^{23}_{11}\text{Na}$.

В ядрах атомов одного и того же элемента содержится одинаковое число протонов, но число нейтронов в них может быть различным. Такие атомы имеют одинаковый заряд ядра, но различную атомную массу (различное массовое число).

Атомы одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но отличающиеся массовыми числами, называются *изотопами*.

Массовое число элемента зависит от массовых чисел его природных изотопов и от их распространенности. Так, элемент кислород состоит из трёх природных изотопов: ${}^{16}_8\text{O}$ (99,76 %), ${}^{17}_8\text{O}$ (0,04 %) и ${}^{18}_8\text{O}$ (0,20 %), поэтому относительная атомная масса кислорода равна $16 \cdot 0,9976 + 17 \cdot 0,0004 + 18 \cdot 0,0020 = 16,00$ а.е.м.

Атомы различных элементов, ядра которых содержат одинаковое число нуклонов, называются *изобарами*. Очевидно, что при одинаковой сумме протонов и нейтронов изобары характеризуются разным числом этих частиц. Например, изобарами являются ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ и ${}^{40}_{19}\text{K}$. В ядре каждого из этих атомов 40 нуклонов. Но в ядре атома аргона находятся 18 протонов и 22 нейтрона, а ядро атома калия содержит 19 протонов и 21 нейтрон.

Устойчивость атомных ядер зависит от общего числа нуклонов в ядре, а также от соотношения числа нейтронов и протонов N/Z . Наиболее устойчивы ядра с относительно небольшим числом нуклонов и значением $N/Z = 1$. Особой прочностью обладают атомные ядра, содержащие 2, 8, 20, 50, 82 и 126 протонов или нейтронов, например ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{139}_{57}\text{La}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$, ${}^{209}_{83}\text{Bi}$. Атомные ядра с такими Z или N называются *магическими*. При увеличении общего числа нуклонов в ядре и при отношении $N/Z > 1,6$ устойчивость ядра уменьшается и может происходить его самопроизвольный распад с испусканием α -, β -частиц, γ -лучей и образованием новых ядер.

Процессы, происходящие в ядрах атомов посредством действия так называемых ядерных сил, – главным образом *физические процессы*. При химических процессах ядра атомов элементов изменений не претерпевают, но происходит изменение строения внешних электронных оболочек взаимодействующих атомов за счёт перераспределения электронов между ними.

Способность атомов присоединять или отдавать электроны, соединяться друг с другом, определяющая химические свойства простых и сложных веществ, образуемых этими атомами, зависит от строения электронных оболочек атомов. Электронное строение атомов в соответствии с современными представлениями о строении вещества следует рассматривать, используя элементы квантовой механики, в частности квантовые числа.

Квантовая механика воплотила в себе положения и принципы предшествовавших теорий, в частности принцип квантования энергии. Этот принцип использовал Н. Бор¹¹ в своей теории применительно к атому водорода.

1.1.2. Теория атома водорода по Бору

Квантовый характер излучения и поглощения энергии. Атомные спектры

Примерно в начале XX в. исследования ряда явлений (излучение раскаленных тел, фотоэффект, атомные спектры) привели к выводу,

¹¹ Бор Нильс (1885–1962) – датский физик. Создал первую квантовую теорию атома водорода. Заложил основы физической теории периодической системы элементов. Внёс значительный вклад в ядерную физику. Создал большую школу физиков-теоретиков. Нобелевская премия (1922).

что энергия распространяется и передаётся, поглощается и испускается не непрерывно, а дискретно, отдельными порциями – квантами. Энергия системы, состоящей из микрочастиц, также может принимать только определенные значения, которые являются кратными числами квантов. Таким образом, *энергия этих систем может изменяться лишь скачкообразно, или, как говорят, она квантуется*. Предположение о квантовании энергии впервые было высказано М. Планком¹² (1900 г.) и позже развито А. Эйнштейном (1905). Энергия кванта E (Дж) зависит от частоты излучения ν (Гц, с^{-1}):

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \quad (1.1)$$

где h – универсальная постоянная, названная постоянной Планка, равна $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; c – скорость света, м/с; λ – длина волны, м. Согласно соотношению (1.1), чем меньше длина волны (т. е. чем выше частота колебаний), тем больше энергия кванта, и наоборот. Поэтому, рентгеновские и ультрафиолетовые лучи ($\lambda = 10^{-11} - 4 \cdot 10^{-7}$ м) обладают большей энергией, чем видимый свет или инфракрасные лучи ($\lambda = 4 \cdot 10^{-7} - 10^{-3}$ м).

Экспериментально квантование энергии атомов обнаруживается в их спектрах поглощения и испускания. Спектральные данные служат важным инструментом познания строения атома, вещества в целом. Для исследования видимого и ультрафиолетового излучения часто используют оптические спектрографы, в которых свет, испускаемый раскаленными телами, разлагают, пропуская его через призму из стекла или кварца. Разложение света призмой обусловлено зависимостью показателя преломления от длины волны света. Поэтому излучение различных длин волн попадает на разные места экрана, поставленного за призмой. Образуется так называемый спектр¹³ – распределение интенсивности света (электромагнитного излучения) по частотам или по длинам волн. Спектры, получаемые разложением испускаемого атомами излучения, называются *эмиссионными*. Они бывают непрерывными (сплошными) и линейчатыми. Атом каждого элемента имеет свой характерный спектр, который состоит из опре-

¹² Планк Макс (1858–1947) – немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой физики. Известен также трудами в области теории относительности, термодинамики, оптики. Нобелевская премия (1918).

¹³ В научную терминологию термин «спектр» ввёл И. Ньютон в 1671–1672 гг. для обозначения многоцветной полосы, которая получается при прохождении солнечного луча через стеклянную призму.

деленного набора линий. Излучение, испускаемое твердыми телами или жидкостями, даёт сплошной спектр. Излучение, испускаемое газами или парами, образует линейчатый спектр.

Модель атома Резерфорда при очевидных достоинствах имела и существенные недостатки. Характер движения электрона по орбите вокруг ядра атома противоречил теории движения электрических зарядов – электродинамике. Во-первых, по законам электродинамики электрон, вращающийся вокруг ядра, должен терять энергию на излучение и вследствие этого упасть на ядро. Во-вторых, длины излучаемых электроном волн непрерывно должны изменяться, создавая сплошной спектр. Однако атомы могут существовать сколь угодно долго – значит, электроны не падают на ядро, а спектр излучения атомов является линейчатым. Поэтому теория Резерфорда нуждалась в совершенствовании.

В 1913 г. Н. Бор исходя из модели Резерфорда, используя квантовую теорию излучения Планка и Эйнштейна, предложил свою теорию строения атома. Основные положения этой теории Бор сформулировал в виде постулатов.

Первый постулат. Электрон вращается вокруг ядра, не излучая энергии, по строго определённым стационарным орбитам, удовлетворяющим теории квантов. Для стационарных состояний момент количества движения электрона M равен целому кратному постоянной Планка:

$$M = m v r = n \cdot \frac{h}{2\pi} = n \cdot \hbar, \quad (1.2)$$

где m – масса электрона; v – скорость его движения по орбите; r – радиус орбиты; n – целое число, изменяется от 1 до ∞ (позднее было названо главным квантовым числом); $\frac{h}{2\pi} = \hbar$ – приведенная постоянная

Планка (постоянная Дирака), равна $1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. По своему физическому смыслу это квант действия – та основная мера, которой измеряются все основные величины частиц микромира.

На каждой из этих орбит электрон обладает определенным запасом энергии. Чем дальше от ядра расположена орбита, тем большей энергией обладает находящийся на ней электрон. В соответствии с уравнением (1.2) минимальный радиус орбиты электрона, а следовательно, и минимальная потенциальная (и полная) энергия электрона

соответствуют значению n , равному единице. Состояние атома водорода, которое отвечает значению $n = 1$, называется *нормальным*, или основным. Атом водорода, электрон которого находится на любой другой орбите, соответствующей значениям n , равным 2, 3, 4 и т. д., называется *возбужденным*.

При движении электрона вокруг ядра должно соблюдаться равенство центробежной и центростремительной сил вращающейся частицы:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}, \quad (1.3)$$

где $\frac{mv^2}{r}$ – центробежная сила вращающейся частицы; $\frac{e^2}{r^2}$ – центростремительная сила, т. е. электростатическая сила притяжения электрона к ядру; e – заряд электрона, равный по величине и противоположный по знаку заряду ядра; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Решая совместно уравнения (1.2) и (1.3), можно для любого значения n вычислить радиусы орбит, скорости движения электрона на этих орбитах и, что наиболее важно, полную энергию E_n электрона¹⁴:

$$r_n = \frac{\hbar^2}{me^2} \cdot n^2; \quad (1.4)$$

$$v_n = \frac{e^2}{\hbar} \cdot \frac{1}{n}; \quad (1.5)$$

$$E_n = - \frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (1.6)$$

При $n = 1$ радиус первой орбиты атома водорода, так называемый **боровский** радиус, равен $0,53 \cdot 10^{-10}$ м, или 0,053 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9}$ м), скорость движения электрона на этой орбите составляет $2,2 \cdot 10^6$ м/с. Полная энергия на ближайшей к ядру орбите (на ближайшем энергетическом уровне) равна 13,6 эВ¹⁵.

Знак «минус» свидетельствует о том, что взаимодействие электрона с ядром сопровождается выделением энергии.

¹⁴ Полная энергия электрона равна сумме кинетической ($\frac{mv^2}{r}$) и потенциальной $-\frac{e^2}{r}$ энергий.

¹⁵ 1 эВ (электронвольт) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Второй постулат. При переходе из одного стационарного состояния в другое атом испускает или поглощает квант света, частота которого определяется соотношением

$$E_n - E_m = h\nu, \quad (1.7)$$

где n и m – порядковые номера орбит (энергетических или **квантовых** уровней).

Если $n > m$, то происходит переход атома из стационарного состояния с более высокой энергией в состояние с меньшей энергией с выделением кванта света. При $n < m$ наблюдается обратная картина с поглощением кванта энергии. Атомы в основном (нормальном) состоянии могут только поглощать кванты света, переходя при этом в возбужденное состояние. Возбужденный же атом может как поглощать, так и испускать кванты.

Продолжительность пребывания атома в возбужденном состоянии порядка 10^{-8} с.

Изменение стационарного состояния атома происходит за счёт перехода электронов с одного энергетического уровня на другой (рис. 1.1).

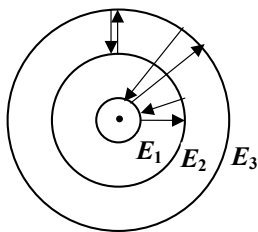


Рис. 1.1. Переходы электронов между энергетическими уровнями

Используя формулы (1.1), (1.6) и (1.7), можно вычислить частоты излучения, отвечающие переходам электронов с одного энергетического уровня на другой:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E}{h} = -\frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_{\text{бл}}^2} \right) = \\ &= \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_{\text{бл}}^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) = R \left(\frac{1}{n_{\text{бл}}^2} - \frac{1}{n_o^2} \right), \end{aligned} \quad (1.8)$$

где $n_{\text{бл}}$ и n_o – номера ближнего и дальнего энергетических уровней соответственно; R – постоянная Ридберга.

Переходы электронов обуславливают появление в спектре атома водорода серий линий, отвечающим этим переходам. Так, при переходе электрона с какого-либо отдаленного энергетического уровня на первый уровень формируется серия линий, лежащих в ультрафиолетовой (УФ) области спектра (серия Лаймана). Если электрон с какого-либо дальнего уровня переходит на второй от ядра уровень, то возникает серия линий, находящихся в видимой области спектра (серия Бальмера). Наконец, серия линий, находящихся в инфракрасной (ИК) области (серия Пашена), образуется в результате переходов электрона с любого уровня, для которого $n > 3$, на третий энергетический уровень.

Именно такие переходы объясняют тот факт, что спектр атома водорода является линейчатым, он состоит из большого числа линий, находящихся в широком диапазоне частот (длин волн). Важно, что линии не накладываются друг на друга (спектр не является сплошным), поскольку радиусы орбит прямо пропорциональны n^2 – см. уравнение (1.4) и, значит, каждая из названных серий спектральных линий отделена одна от другой. На рисунке 1.2 представлена схема образования спектральных серий в атоме водорода при переходе электрона с дальних уровней на ближние с $n = 1, 2, 3$. Значения частот излучения ν найдены экспериментально.

Экспериментальные значения частот излучения, найденные при анализе атомных эмиссионных спектров и приведенные на рисунке 1.2, удовлетворительно совпадают с их значениями, рассчитанными по формуле (1.8). Это обстоятельство является достоинством теории Бора, *которая позволила объяснить и количественно обосновать характер спектра атома водорода.*

Для более сложных атомов теория Бора оказалась несостоятельной, поскольку позволила делать лишь качественные заключения. Кроме того, теория не могла объяснить тонкую структуру спектральных линий, несмотря на усовершенствования, внесённые немецким физиком А. Зоммерфельдом (было предложено рассматривать возможность движения электрона не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам). Причина этого заключается в том, что теория не была последовательной и содержала внутренние противоречия. С одной стороны, она основывалась на модели Резерфорда и классических законах Ньютона и Кулона, а с другой, – вводились квантовые характеристики (например, постоянная Планка), не связанные с классической физикой.

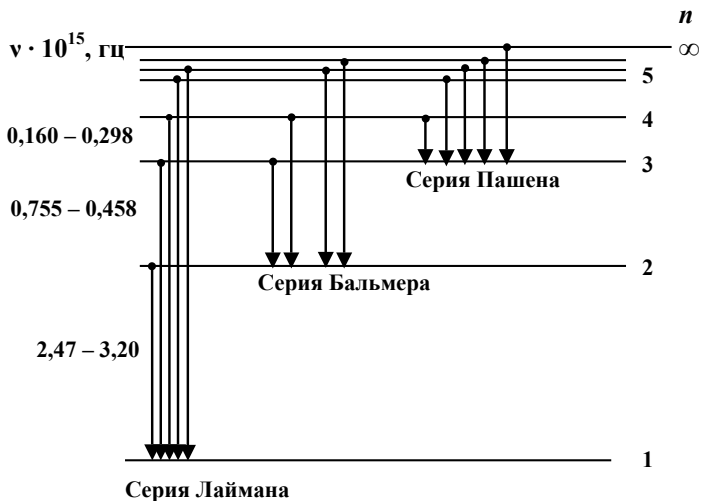


Рис. 1.2. Квантовые переходы электрона в атоме водорода и соответствующие им частоты излучения

Тем не менее, несмотря на недостатки, теория Бора стала предвестником возникновения и развития современной теории строения атома – квантовой механики – науки, изучающей движение и энергетическое состояние частиц микромира.

Заканчивая п. 1.1.2, ещё раз отметим, что число n , определяющее радиусы орбит, скорости движения электрона по орбитам и частоты излучений, было названо **главным квантовым числом**.

1.1.3. Понятие о квантовой механике. Корпускулярно-волновой дуализм¹⁶

Современная теория строения атома основана на законах, описывающих движение частиц микромира (микрообъектов). Поскольку массы и размеры микрочастиц чрезвычайно малы по сравнению с массами и размерами макроскопических тел, свойства и закономер-

¹⁶ «Дуализм» означает «двойственность». В данном случае имеется в виду наличие у материального объекта одновременно и корпускулярных, и волновых свойств.

ности движения отдельной микрочастицы качественно отличаются от свойств и закономерностей движения макротела, давно изученных классической физикой. В середине 1920-х гг. возник новый раздел физики, описывающий движение и взаимодействия микрочастиц, – квантовая (или волновая) механика. Не будет преувеличением сказать, что она синтезировала воедино наиболее актуальные проблемы физики и химии. *Квантовая механика основывается на представлении о квантовании энергии, волновом характере движения микрочастиц и вероятностном (статистическом) методе описания микрообъектов.* Квантовый характер поглощения и излучения энергии был рассмотрен в п. 1.1.2 перед изложением теории Бора, поскольку принцип квантования энергии был заложен Бором в основу его теории.

Для описания электромагнитного излучения (света) можно использовать как волновые, так и корпускулярные представления. Так, с одной стороны, свет распространяется как волна и характеризуется длиной волны λ (или частотой колебания ν); с другой стороны, оно состоит из микрочастиц – фотонов, являющихся носителями квантов энергии. Явления дифракции и интерференции электромагнитного излучения убедительно доказывают его волновую природу. В то же время электромагнитное излучение обладает и корпускулярными свойствами, о чём свидетельствует явление фотоэффекта, открытое А. Г. Столетовым в 1889 г. Известно также, что свет производит давление (П. Н. Лебедев, 1901). Если световое излучение имеет корпускулярную природу, то можно показать единство волны и корпускулы. Действительно, из уравнений Эйнштейна $E = mc^2$ и энергии фотона $E = h\nu$ легко определить длину волны: $\lambda = \frac{h}{mc}$. Это выражение устанавливает взаимосвязь между массой фотона m и длиной волны света λ .

В 1924 г. Л. Бройль¹⁷ предложил распространить корпускулярно-волновые представления на все микрочастицы (атомы, электроны, фотоны и др.), т. е. *движение любой микрочастицы рассматривать как волновой процесс.*

¹⁷ Де Бройль Луи (1892–1987) – французский физик-теоретик. Один из создателей квантовой механики. Предложил гипотезу о волновых свойствах частиц микромира. Работал в области теории строения атомного ядра, термодинамики. Нобелевская премия (1929).

Математически это нашло отражение в соотношении де Бройля, согласно которому частице, имеющей массу m и движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi\hbar}{mv}. \quad (1.9)$$

Формула (1.9) свидетельствует о корпускулярно-волновой двойственности, или о корпускулярно-волновом дуализме частиц микромира.

Волновые свойства электронов, а вместе с ними идея де Бройля нашли экспериментальное подтверждение в опытах по интерференции и дифракции электронов, проведённых в 1927 г. П. С. Тартаковским в СССР, К. Дэвиссоном и Л. Джермером в США. Впоследствии опытным путём была обнаружена дифракция протонов, нейтронов, атомов гелия, молекул водорода и других микрообъектов. В настоящее время волновые свойства материальных частиц широко применяются при исследовании строения вещества (электронोगрафия, нейтронография и др.).

Если вычислить значения λ для различных объектов, то окажется, что для макрообъектов они очень и очень малы. Так, для частицы с массой 1 г, движущейся со скоростью 10^{-2} м/с, $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-29}$ м. Это означает, что *волновые свойства макрообъектов совсем не проявляются*. Напротив, для электрона, движущегося со скоростью $2,2 \cdot 10^6$ м/с (масса электрона $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг):

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{2\pi\hbar}{mv} = \frac{6,28 \cdot 1,055 \cdot 10^{-34}}{0,1 \cdot 10^{-31} \cdot 2,2 \cdot 10^6} = \\ &= 0,33 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 0,33 \text{ нм}, \end{aligned}$$

т. е. *длина волны электрона в атоме имеет один порядок с размерами атома*, иными словами, *движение электрона в атоме можно рассматривать с позиции его волновых свойств*. Де Бройль указывал, что волновые свойства электрона в атоме проявляются в том, что длина волны, характеризующая движение электрона, должна укладываться на длине орбиты целое число раз, т. е. $2\pi r = n\lambda$ (рис. 1.3). Решая это уравнение совместно с уравнением $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mv}$, получаем математическое выражение первого постулата Бора: $mvr = nh$.

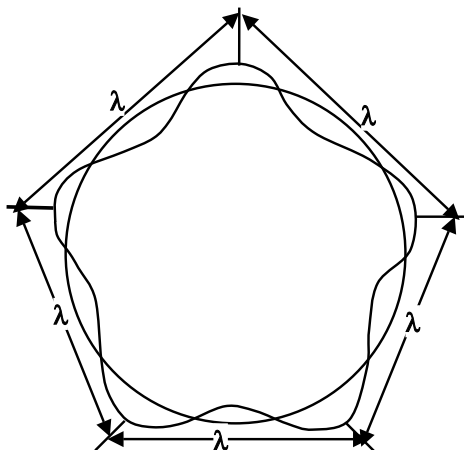


Рис. 1.3. Проявление волновых свойств электрона в атоме

Это, по-видимому, свидетельствует о том, что Бор, хотя и был непоследователен в изложении своей теории, всё же поступил правильно (пусть и неосознанно), используя принцип квантования момента импульса движения электрона по орбите.

Принцип неопределенности

Двойственная природа (дуализм) электрона, обладающего свойствами и частицы, и волны, приводит к тому, что его движение не может быть описано определённой траекторией. В 1927 г. В. Гейзенберг¹⁸ установил **принцип неопределенности**:

невозможно одновременно определить и скорость (или импульс $p = mv$) и положение микрочастицы (её координаты).

Траектория движения электрона «размывается», возникает полоса неопределенности, в пределах которой и находится электрон.

¹⁸ Гейзенберг Вернер (1901–1976) – немецкий физик-теоретик. Один из создателей квантовой механики. Сформулировал принцип неопределенности. Известны его работы в квантовой теории поля, в области ядерной физики. Нобелевская премия (1932).

Математическое выражение принципа неопределенности имеет вид:

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar, \quad (1.10)$$

где Δp – неопределённость (ошибка) в значении импульса объекта или его количества движения; Δx – неопределенность (ошибка) в положении электрона.

Известно, что определить положение и скорость объекта можно с помощью отраженного от объекта света. Если мы поставим цель – определить положение электрона с помощью фотонов, то в результате взаимодействия фотона с электроном движение электрона – скорость и направление – значительно изменится. В частности, если положение электрона будет определено с точностью 10^{-12} м, то неопределенность в скорости составит $5,8 \cdot 10^7$ м/с (это при скорости электрона $2 \cdot 10^6$ м/с). Таким образом, точно определив положение электрона, мы практически не сможем определить его скорость. С другой стороны, определив скорость движения электрона с помощью фотонов ИК-области с очень малой энергией (большой длины волны), мы не смогли бы точно зафиксировать его положение, поскольку разрешающая способность прибора тем меньше, чем больше длина волны света. Действительно, инфракрасное излучение имеет длины волн тысячи и десятки тысяч нанометров, а размер электрона – десятитысячные доли нанометра.

Принцип неопределенности следует понимать не как нашу неспособность точно измерять определенные величины, а как реальное свойство движущихся объектов, траектория которых имеет волновой характер и может быть описана только уравнениями волнового движения. Способы описания движения, которые возможны для макротел в классической механике, в микромире принципиально невозможны.

Неопределенность положения и скорости электрона так велика, что невозможно оперировать точными координатами электрона в каждый момент времени. Тем не менее имеется возможность охарактеризовать поведение электрона в атоме. Для этого необходимо говорить не о положении электрона по отношению к трём координатам, а только о вероятности нахождения электрона в определённой области пространства атома.

1.1.4. Уравнение Шрёдингера

Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств, Э. Шрёдингер¹⁹ предположил, что состояние электрона в атоме может быть описано известным в физике уравнением стоячей волны (рис. 1.4). Для стоячей волны характерно вынужденное движение, при котором максимумы и минимумы амплитуды волны A располагаются в одной плоскости, но в противоположных направлениях. На половине пути между максимумом и минимумом амплитуда равна нулю. Эта точка называется узлом. При переходе через узел знак волны изменяется. Поскольку стоячая волна движется только в одной плоскости, то её амплитуда является функцией только одной координаты.

Атомная система, в отличие от стоячей волны, является трёхмерной, поэтому амплитуда электронной волны является функцией трёх координат. Эту функцию принято называть *волновой функцией* – $\psi(x, y, z)$.

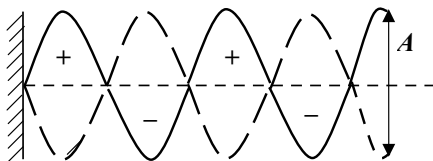


Рис. 1.4. Схема стоячей волны

Шрёдингер вывел уравнение, которое связывает энергию электронной системы с волновой функцией. Это дифференциальное уравнение 2-го порядка для движения электрона в атоме водорода и в водородоподобных, т. е. одноэлектронных, частицах – He^+ , Li^{2+} и т. д.

$$-\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + (E - U)\Psi = 0, \quad (1.11)$$

где ∂ – знак частной производной, E – полная энергия электрона; U – потенциальная энергия электрона.

Решить уравнение Шрёдингера значит найти энергию электрона и значения волновой функции $\psi(x, y, z)$, соответствующие его различным энергетическим состояниям. Отметим, что решение волнового уравнения возможно только при вполне определённых дискретных значениях энергии электрона. Различным функциям ψ_1 ,

¹⁹ Шрёдингер Эрвин (1887–1961) – австрийский физик-теоретик. Предложил основное уравнение квантовой механики. Автор работ по термодинамике, статистической физике, теории относительности, теории цвета и др. Нобелевская премия (1933).

Ψ_2, \dots, Ψ_n , которые являются решением волнового уравнения, соответствует своё значение энергии E_1, E_2, \dots, E_n , таким образом, *квантование энергии микросистемы непосредственно вытекает из решения волнового уравнения.*

Как амплитуда любого волнового процесса функция Ψ может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Важный физический смысл имеет величина Ψ^2 , она характеризует *вероятность нахождения электрона в данной области пространства.* В частности, вероятность нахождения электрона в некотором малом объёме ΔV выражается произведением $\Psi^2 \Delta V$. Поэтому такие понятия, как траектория частицы (например, электронная орбита), её местонахождение, в квантовой механике не имеют смысла.

В качестве модели состояния электрона в атоме в квантовой механике принято представление об электронном облаке, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона.

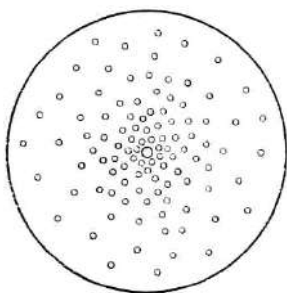


Рис. 1.5. Электронное облако

Одна из возможных форм электронного облака в атоме показана на рисунке 1.5. Этот рисунок можно интерпретировать следующим образом. Допустим, нам удалось в какой-то момент времени зафиксировать положение электрона в трехмерном пространстве вокруг ядра, и на картинке это отразится в виде точки. Повторим такое определение десятки раз. Новые снимки, сделанные через малые промежутки времени, обнаружат электрон всё в новых положениях. Множество таких снимков при наложении образуют картину, напоминающую облако.

Очевидно, облако скажется наиболее плотным там, где наибольшее число точек, т. е. в областях наиболее вероятного нахождения электрона. Ясно, что *чем прочнее связь электрона с ядром, тем электронное облако меньше по размерам и плотнее по распределению за-*

ряда. Электронное облако часто изображают в виде граничной поверхности, схватывающей примерно 90 % электронного облака, при этом обозначение плотности с помощью точек опускают (рис. 1.6).

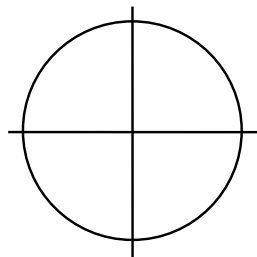


Рис. 1.6. Граничная поверхность

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, называют *орбиталью*. Можно использовать и другие способы изображения распределения электронной плотности относительно ядра. На рисунке 1.7 приведена кривая радиального распределения вероятности, нахождения электрона в некотором шаровом слое ($4\pi r^2$ – поверхность шара с радиусом r) на расстоянии r . Максимум этой функции для электрона с наименьшей энергией в атоме водорода находится на расстоянии боровского радиуса от ядра ($r_0 = 0,053$ нм).

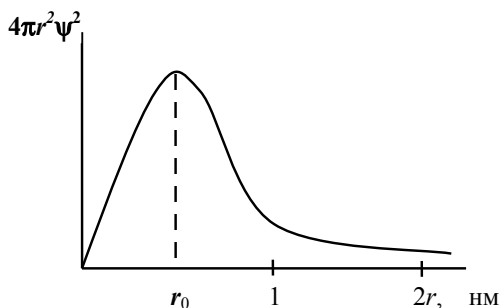


Рис. 1.7. Радиальное распределение вероятности нахождения электрона в атоме водорода

1.1.5. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода

Результаты, полученные при приложении квантовой механики к атому водорода, имеют принципиальное значение для современной теории строения атома. Волновое уравнение применительно к атому водорода можно записать так:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0, \quad (1.12)$$

где $\frac{e^2}{r}$ – потенциальная энергия; r – расстояние электрона от ядра.

Уравнение (1.12) имеет бесконечное множество решений. Для того чтобы уравнение с достаточной степенью точности удовлетворительно описывало поведение электрона в атоме, на функцию ψ накладываются следующие ограничения:

- функция ψ должна быть однозначной, т. е. иметь только одно значение в каждой точке. Тем самым она однозначно определяет вероятность нахождения электрона в данной точке;

- функция должна быть непрерывной и конечной, т. е. должна обращаться в нуль там, где частица находиться не может (функция ψ должна асимптотически приближаться к нулю при r , стремящемся к бесконечности);

- функция ψ должна быть нормированной; это условие, математически выражаемое уравнением $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dV = 1$, требует, чтобы вероятность нахождения электрона где-либо в пространстве была равна единице.

Одноэлектронные атомные частицы сферически симметричны, поэтому для них удобнее перейти от декартовых координат x, y, z к сферической (полярной) системе координат. Соотношение между указанными координатами показано на рисунке 1.8, на котором r – расстояние от начала координат; ϑ и φ – полярные углы.

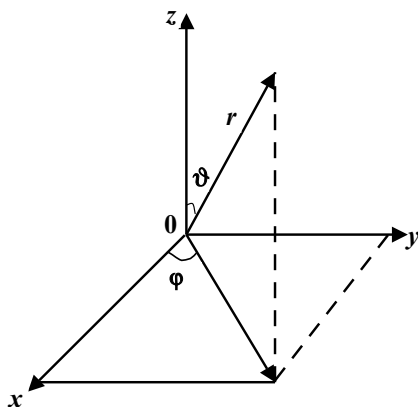


Рис. 1.8. Зависимость между декартовыми и сферическими координатами

Волновую функцию ψ , зависящую от параметров r , ϑ , φ , можно представить в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит лишь от одной переменной, т. е.

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi),$$

где $R(r)$ – радиальная, а $\Theta(\vartheta)$ и $\Phi(\varphi)$ – угловые составляющие функции ψ .

Решение уравнения Шрёдингера сводится к следующему:

- 1) подставляют вместо потенциальной энергии её значение $(-e^2/r)$;
- 2) выражают полученное уравнение в полярных координатах;
- 3) находят решение в виде функций $\psi(r, \vartheta, \varphi)$, $R(r)$, $\Theta(\vartheta)$ и $\Phi(\varphi)$, отвечающих требованиям регулярности (непрерывность, конечность, однозначность, обращение в нуль на бесконечности).

В общем виде результат решения данного уравнения для атома водорода и водородоподобных атомов можно записать так:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = f(n, l, m_l); R(r) = f(n, l); \Theta(\vartheta) = f(n, m_l); \Phi(\varphi) = f(m_l).$$

Безразмерные величины n , l и m_l называются *квантовыми числами*.

Дозволенные решения уравнения Шрёдингера с соблюдением требований регулярности называются *собственными функциями*.

Функция $\psi(r, \vartheta, \varphi) = f(n, l, m_l)$ – полная собственная функция уравнения Шредингера. Она может быть как положительной, так и отрицательной. Однако наблюдаемые свойства зависят не от функции ψ , а от функции ψ^2 , которая всегда положительна.

Следует обратить внимание на то, что дискретность энергетических уровней одноэлектронных частиц и введение целочисленных квантовых чисел не постулируются (теория Бора), а естественным образом вытекает из уравнения Шрёдингера.

Важнейшим выводом, следующим из решения уравнения Шрёдингера, является возможность однозначного описания состояния электрона в любом атоме посредством квантовых чисел (n, l и m_l).

1.1.6. Квантовые числа

Целочисленные параметры n, l, m_l , определяющие радиальную и угловые части волновой функции ψ , называются **квантовыми числами**.

Главное квантовое число n характеризует общий запас энергии электрона в атоме, которую можно вычислить по формуле (1.6). Полная энергия электрона на первом энергетическом уровне ($n = 1$) составляет, как было указано в п. 1.1.2, 13,6 эВ, или $21,8 \cdot 10^{-19}$ Дж. Число n является мерой среднего радиального расстояния максимальной электронной плотности орбитали до ядра. Можно сказать, что чем больше квантовое число, тем больше размер электронного облака.

Главное квантовое число может принимать любые целочисленные значения: 1, 2, 3, ..., ∞ . Число n совпадает с номером внешнего (невозбуждённого) квантового уровня, который, в свою очередь, определяет положение химического элемента в Периодической системе, а именно номер периода.

К настоящему времени нет сведений об элементах, которые могли бы занять место в VIII периоде (с порядковыми номерами 119 и выше). Поэтому в рамках Периодической системы элементов главное квантовое число изменяется от 1 до 7.

Орбитальное квантовое число l характеризует значение орбитального момента количества движения электрона:

$$M = mvr = \hbar \cdot \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.13)$$

Каждому орбитальному моменту количества движения соответствует определённая форма орбитали, т. е. *квантовое число характеризует форму электронной орбитали*.

Квантовое число l обычно обозначают буквами латинского алфавита в соответствии со схемой:

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

Для каждого n орбитальное квантовое число l принимает значения от 0 до $(n - 1)$, т. е. принимает столько значений, сколько единиц в главном квантовом числе n .

В таблице 1.1 в зависимости от числа n указаны возможные значения числа l и даны обозначения орбиталей. Для характеристики орбиталей используются обозначения nl , где величина n указывается цифрами, а l – буквами.

Таким образом, для электрона первого квантового уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали, для второго квантового уровня ($n = 2$) возможны две формы орбиталей, для третьего уровня ($n = 3$) – три формы и т. д.

Согласно квантово-механическим расчетам, s -орбитали имеют сферическую форму, p -орбитали – форму гантели. Более сложный вид имеют d - и f -орбитали. На рисунке 1.9 показаны формы электронных орбиталей и их расположение в пространстве. На изображении граничной поверхности указан знак волновой функции.

Таблица 1.1

**Значения орбитального квантового числа l
в зависимости от n и обозначения орбиталей**

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Обозначение орбитали
1	0	$1s$
2	0, 1	$2s, 2p$
3	0, 1, 2	$3s, 3p, 3d$
4	0, 1, 2, 3	$4s, 4p, 4d, 4f$

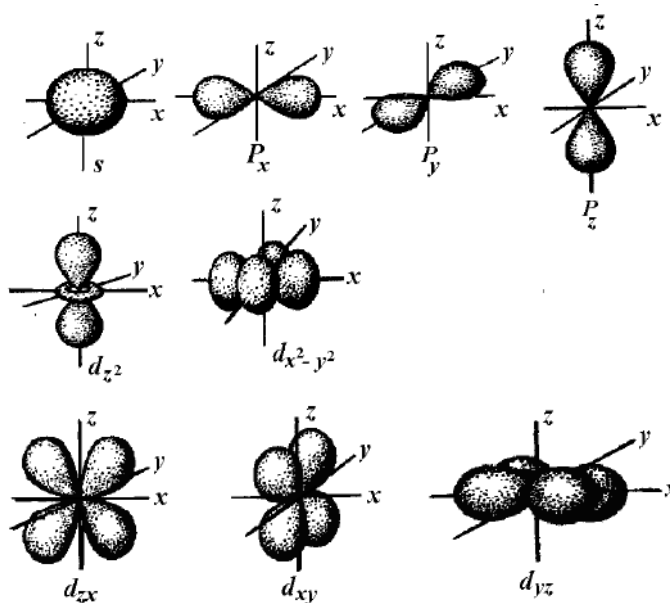


Рис. 1.9. Формы атомных s -, p -, d -орбиталей и их пространственное расположение

Следует отметить, что s -орбитали обладают сферической симметрией, а все остальные (p -, d - и f -) пространственно направлены.

Магнитное квантовое число m_l определяет проекцию орбитального момента количества движения электрона на выбранное направление, например на ось z , и может принимать значения: $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ (рис. 1.10).

При этом

$$M_z = m_l \cdot \hbar. \quad (1.14)$$

Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и указывает на число орбиталей, характеризуемых числом l . Число орбиталей с данным значением l равно $(2l + 1)$.

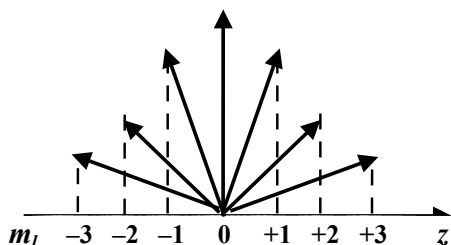


Рис. 1.10. Проекции орбитального момента на ось z для d -орбиталей

В таблице 1.2 показано, что количество орбиталей определяется числом значений магнитного квантового числа.

Таблица 1.2

Тип и число орбиталей в зависимости от значений орбитального и магнитного квантовых чисел

l	Орбиталь	m_l	Число орбиталей
0	s	0	1
1	p	-1, 0, +1	3
2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5
3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

С учетом числа значений m_l в зависимости от l для заданного n число орбиталей (электронных состояний) равно:

$$\sum_{l=0}^{l=(n-1)} (2l+1) = n^2. \quad (1.15)$$

Действительно, на уровне с $n = 1$ число s -орбиталей равно 1, на уровне с $n = 2$ имеется одна s - и три p -орбитали, всего четыре орбитали. На третьем квантовом уровне ($n = 3$) число орбиталей 9 (одна s -, три p - и пять d -орбиталей). Нетрудно видеть, что на уровне с $n = 4$ число орбиталей равно 16.

По характеру ориентации в пространстве p -орбитали обозначаются P_x, P_y, P_z ; d -орбитали, ориентированные своими лепестками по осям координат, обозначают $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , а d -орбитали, направленные между осями координат, обозначают d_{xy}, d_{yz} и d_{xz} (см. рис. 1.9).

Спиновое квантовое число m_s . Изучение тонкой структуры атомных спектров показало, что, кроме различия размеров электронных облаков, их формы и пространственного расположения, электроны различаются собственным механическим моментом, не связанным с их орбитальным движением – так называемым спином. Этот момент, как показали голландские физики Г. Уленбек, С. Гоудсмит, вызывается вращением вокруг собственной оси, и для него справедливо уравнение

$$M_s = \hbar \cdot \sqrt{s(s+1)}, \quad (1.16)$$

где $s = 1/2$. Проекция спина на направление z равна:

$$s_z = m_s \cdot \hbar, \quad (1.17)$$

где m_s – спиновое квантовое число, принимающее значения $\pm 1/2$.

Итак, спиновое квантовое число может иметь только два значения: $+1/2$ и $-1/2$, которые, как и другие квантовые числа, отличаются друг от друга на единицу. Положительное и отрицательное значения спинового квантового числа обуславливаются вращением электрона в двух взаимно противоположных направлениях.

Новая, внутренняя степень свободы электрона – его спин – необходим для описания свойств многоэлектронных систем, а тем самым для теоретического обоснования Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Таким образом, **состояние электрона в атоме может описано с помощью четырёх квантовых чисел: n, l, m_l и m_s .** Они характеризуют энергию электрона, его спин, объём и форму пространства, в котором наиболее вероятно его пребывание в поле ядра.

С учетом наличия спинового квантового числа количество возможных состояний электрона в водородоподобном атоме при заданном n определяется величиной

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \quad (1.18)$$

1.1.7. Пространственные и энергетические характеристики электронов в атомах

В п. 1.1.5 было показано, что волновая функция ψ может быть представлена трех функций, одна из которых $R(r)$ называется радиальной составляющей. Радиальная составляющая волновой функции зависит от чисел n и l , обозначается $R_{nl}(r)$ и показывает, как изменяются значения волновой функции при увеличении расстояния от центра атома.

Для установления влияния электронной структуры атомов на природу химической связи образуемых ими молекул, на их строение и свойства более важной является не сама радиальная составляющая волновой функции, а производная от неё характеристика, называемая *радиальным распределением электронной плотности* для той или иной атомной орбитали.

Эта характеристика представляет собой плотность заряда электрона (равнозначные термины «вероятность нахождения электрона», «электронная плотность»), сосредоточенную в шаровом слое между сферами радиусов r и $r + dr$, и равна $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$. На рисунке 1.11 представлены функции радиального распределения, характеризующие вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра. Радиальная составляющая волновой функции на всех ординатах обозначена $R^2(r)$ – индексы nl при R^2 опущены.

Из рисунка 1.11 видно, что радиальное распределение электронной плотности для большинства атомных орбиталей состоит из нескольких максимумов. Исключение составляет атомные орбитали $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$; для каждой из них радиальное распределение электронной плотности состоит только из одного максимума, при этом внутренний дополнительный максимум отсутствует. Иногда эти орбитали называют кайносимметричными [кайнос (греч.) – новый], т. е. орбиталями с новым типом симметрии.

Наличие у $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ -орбиталей единственного максимума приводит к усилению связи с ядром электронов указанных орбиталей, к ослаблению металлических свойств (увеличению неметаллических свойств) элементов, у которых валентными являются электроны $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ -орбиталей по сравнению с элементами, у которых валентные электроны не принадлежат к кайносимметричным орбиталям.

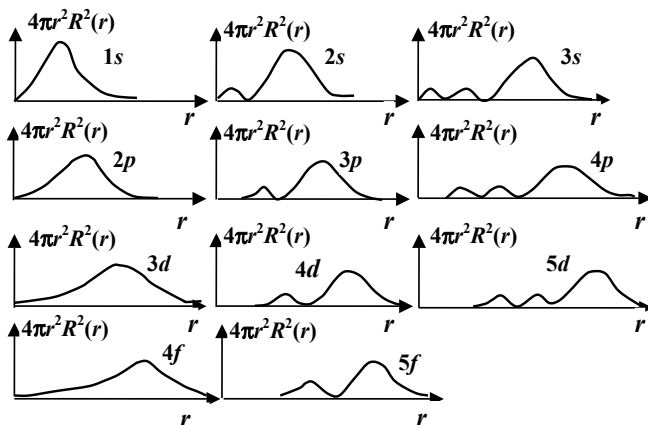


Рис. 1.11. Радиальные распределения электронной плотности для s -, p -, d -, f -атомных орбиталей

Число максимумов на кривой радиального распределения электронной плотности (см. рис. 1.11) равно разности между значениями главного и орбитального квантовых чисел ($n - l$). Главным максимумом является последний, наружный максимум. Это означает, что большая доля электронной плотности каждой орбитали сосредоточена в её отдалённых по отношению к ядру частях. Важно отметить, что для s -орбиталей первый внутренний максимум принадлежит первому слою, второй – второму и т. д.; для p -орбиталей первый внутренний максимум приходится на второй уровень, второй максимум – на третий уровень и т. д.; для d - и f -орбиталей внутренние максимумы появляются, начиная только с третьего или четвертого слоя соответственно. Такое распределение максимумов приводит к различной способности атомных орбиталей проникать в глубину атома, которая также называется эффектом проникновения к ядру. Эта характеристика значительно влияет на свойства атомов элементов, в частности на энергию ионизации (см. п. 1.1.10), от которой во многом зависят восстановительные свойства простого вещества.

Наибольшей проникающей способностью обладают s -орбитали, так как для них внутренние максимумы электронной плотности начинаются с того слоя, который является ближайшим к ядру. Наимень-

ший эффект проникновения оказывается у f -орбиталей, поскольку у этих орбиталей отсутствуют максимумы электронной плотности в первых трех слоях оболочки. В целом, проникающая способность атомных орбиталей уменьшается в ряду $s-p-d-f$, т. е. по мере увеличения орбитального квантового числа l .

Поверхности, на которых электронная плотность равна нулю (см. рис. 1.11), называются узловыми. Их число для каждой орбитали равно $(n - l - 1)$. Нетрудно видеть, что узловые поверхности отсутствуют (их число равно нулю) только у атомных орбиталей $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$. Это обстоятельство опять выделяет эти орбитали среди всех других.

Теперь рассмотрим энергетические характеристики электронов в атомах.

Энергия атомных орбиталей определяется значениями главного n и орбитального l квантовых чисел. В одном и том же атоме энергии орбиталей с одинаковым значением орбитального квантового числа l увеличиваются с увеличением n :

$$\begin{aligned} 1s < 2s < 3s < 4s < \dots \\ 2p < 3p < 4p < 5p < \dots \\ 3d < 4d < 5d < \dots \\ 4f < 5f < \dots \end{aligned}$$

Для разных атомов энергия любой орбитали, например $2p$, понижается с увеличением порядкового номера химического элемента вследствие возрастания заряда ядра. Так, энергия $2p$ -орбитали атома углерода ($z = 6$) ниже энергии $2p$ -орбитали атомов кремния ($z = 14$), германия ($z = 32$), сурьмы ($z = 51$).

При постоянном значении n энергии атомных орбиталей возрастают с увеличением l :

$$\begin{aligned} 2s < 2p \\ 3s < 3p < 3d \\ 4s < 4p < 4d < 4f \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Межэлектронное взаимодействие приводит к тому, что по мере увеличения числа электронов в атоме энергии орбиталей с меньшими значениями n , но с большими значениями орбитальных квантовых чисел оказываются более высокими, чем энергии орбиталей с большими значениями главных квантовых чисел, но с меньшими значениями l :

$$5s, 5p, 6s < 4f \text{ и } 6s, 6p, 7s < 5f.$$

1.1.8. Многоэлектронные атомы

Как уже отмечалось в п. 1.1.4, точное решение уравнения Шрёдингера возможно только для одноэлектронной частицы, атома водорода в частности. Поведение электрона в многоэлектронных атомах осложняется межэлектронными взаимодействиями, что значительно затрудняет нахождение волновых функций ψ . Тем не менее, поскольку характер движения электрона и в многоэлектронных атомах определяется размером электронного облака, орбитальным, магнитным и спиновым моментами электрона, оказалось возможным квантовые состояния электрона в атоме водорода перенести на многоэлектронные атомы.

В настоящее время считается общепринятым, что химические свойства элементов и образуемых ими простых и сложных соединений определяются электронным строением атомов элементов. Поэтому установление их электронной структуры необходимо для выявления и понимания химических свойств веществ.

Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней подчиняется *принципу Паули, принципу минимума энергии, правилу Клечковского, правилу Гунда.*

В 1925 г. В. Паули²⁰ сформулировал принцип:

В атоме не может быть электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

Из принципа Паули непосредственно вытекает, что на одной орбитали могут находиться лишь два электрона, отличающиеся спиновым квантовым числом, – с $m_s = +1/2$ и с $m_s = -1/2$. Следовательно, в s -состоянии (одна орбиталь) может быть лишь два электрона, в p -состоянии (три орбитали) – шесть, в d -состоянии (пять орбиталей) – десять, в f -состоянии (семь орбиталей) – четырнадцать электронов и т. д. Поскольку число орбиталей данного энергетического уровня равно n^2 (см. уравнение (1.15)), то емкость энергетического уровня составляет $2n^2$ электронов. Это значит, что емкость уровней по мере удаления от ядра увеличивается и составляет $2(n=1)$, $8(n=2)$, $18(n=3)$, $32(n=4)$ и т. д. электронов. В таблице 1.3 приведе-

²⁰ Паули Вольфганг (1890–1958) – австрийский физик-теоретик. Работал в различных областях физики – теории магнетизма, теории ядерных сил, квантовой теории поля и др. Дал объяснение закона заполнения электронных оболочек атомов. Нобелевская премия (1945).

ны возможные электронные состояния, соответствующие главным квантовым числам от 1 до 4.

Таблица 1.3

Квантовые состояния электронов в атомах

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l	Спиновое квантовое число m_s	Число состояний электрона	Квантовое состояние электрона	Общее число электронных состояний
1	0	0	+1/2, -1/2	2	1s	2
2	0	0	+1/2, -1/2	2	2s	8
	1	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	6	2p	
3	0	0	+1/2, -1/2	2	3s	18
	1	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	6	3p	
	2	+2, +1, 0, -1, -2	+1/2, -1/2	10	3d	
4	0	0	+1/2, -1/2	2	4s	32
	1	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	6	4p	
	2	+2, +1, 0, -1, -2	+1/2, -1/2	10	4d	
	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	+1/2, -1/2	14	4f	

Ограниченность числа электронов на каждом квантовом уровне приводит к определенной последовательности в заполнении уровней. Эта последовательность приводит к появлению атомов со сходными электронными структурами, что обуславливает периодичность в изменении всех свойств атомов, а также простых и сложных веществ. Поэтому можно сказать, что *принцип Паули является теоретической основой периодического закона* (см. п. 1.1.9).

Принцип минимума энергии формулируется так: электроны в невозбуждённом атоме занимают уровни и подуровни с наименьшим значением энергии.

Такой порядок распределения электронов по энергии обеспечивает устойчивость системы.

Как указывалось в п. 1.1.7, энергия электронов в атоме определяется главным n и орбитальным l квантовыми числами, поэтому очевидно, что в первую очередь должны заполняться те уровни, для которых сумма $n + l$ является наименьшей.

Это обстоятельство учитывается **правилом В. М. Клечковского**²¹, которое гласит:

Электроны заполняют уровни и подуровни в последовательном увеличении суммы $n + l$. При одинаковом значении суммы главного и орбитального квантовых чисел заполнение идет от меньших n и больших l к большему n и меньшему l .

С позиции правила Клечковского подуровень $4s$ (сумма $n + l$ равна 4) должен заполняться раньше, чем $3d$ (сумма $n + l$ равна 5). Из двух подуровней $4f$ и $5d$ в первую очередь заполняется $4f$, поскольку при одинаковом значении суммы $n + l$ (она равна 7) $4f$ -подуровень по сравнению с подуровнем $5d$ характеризуется меньшим значением главного квантового числа ($4 < 5$) и большим значением l ($3 > 2$).

Безусловно, основное значение правила Клечковского заключается в его предсказательном характере. Если в соответствии с этим правилом девятнадцатый электрон атома калия находится на $4s$ -орбитали, то это означает, что энергия электрона на $4s$ -орбитали меньше, чем его энергия на $3d$ -орбитали.

В соответствии с принципом минимума энергии и правилом Клечковского заполнение электронами уровней и подуровней атомов элементов Периодической системы происходит в следующей последовательности:

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

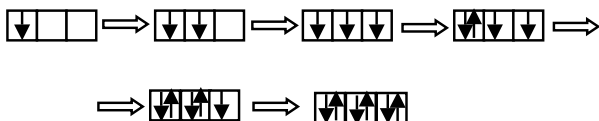
Указанная последовательность показывает, что энергии электронных состояний ns , $(n - 1)d$ и $(n - 2)f$ незначительно отличаются друг от друга, но ниже энергии np -состояния.



²¹ Клечковский Всеволод Маврикиевич (1900–1972) – советский агрохимик, академик ВАСХНИЛ (1956). Основное направление научных исследований – изотопный анализ в области агрохимии. Одновременно разрабатывал теорию Периодической системы элементов. Сформулировал правила формирования электронных конфигураций атомов по мере роста заряда ядра. Государственная премия СССР (1952).

Порядок заполнения орбиталей подуровня **подчиняется правилу Гунда**:

В пределах подуровня электроны занимают максимальное количество свободных орбиталей, при этом суммарное спиновое число электронов данного подуровня должно быть максимальным.

При составлении схем распределения электронов по орбиталям (ячейкам) пользуются следующими обозначениями: квадратик (клетка) – орбиталь, стрелка – электрон, направление стрелки – ориентация спина электрона. При использовании таких обозначений порядок заполнения, например, p -орбиталей должен быть следующий:



Так, в атоме азота, электронная структура которого $1s^2 2s^2 2p^3$, три электрона распределяются по трём p -орбиталям в соответствии с правилом Гунда следующим образом: . В этом случае суммарный спин электронов равен $\pm 1,5$. При заполнении электронами p -орбиталей не по правилу Гунда () суммарный спин был бы равен $\pm 0,5$.

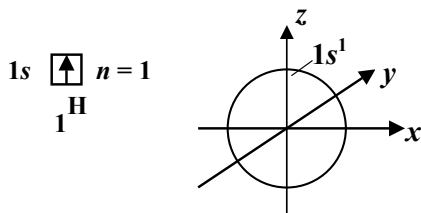
К настоящему времени удалось установить электронные структуры атомов почти всех известных элементов. В соответствии с квантово-механическими представлениями конфигурация электронной оболочки невозбужденного атома однозначно определяется зарядом ядра. Электроны с одинаковым значением главного квантового числа n образуют квантовый слой близких по размерам облаков. Слои с $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ часто обозначаются соответственно буквами K, L, M, N, \dots Квантовые слои, в свою очередь, построены из подслоёв, объединяющих электроны с одинаковым значением орбитального квантового числа l . А подслои составлены из орбиталей: на каждой орбитали могут находиться максимум два электрона (с противоположными спинами). Наиболее устойчивым является такое состояние атома, в котором электроны находятся в наиболее низких энергетических состояниях, т. е. в наиболее близких к ядру слоях. Для построения

электронных структур атомов следует исходить из того, что в атоме будут заполняться все квантовые слои (электронные орбитали) в порядке увеличения энергии на каждом из них.

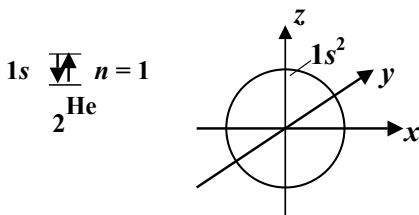
Электронные структуры элементов малых периодов.

Первый период состоит из двух элементов водорода и гелия.

В атоме водорода электрон должен находиться на первом энергетическом уровне, т. е. электронная формула невозбужденного атома водорода $1s^1$. Поскольку s -электронные облака имеют сферическую форму, модель атома водорода можно представить схемой:

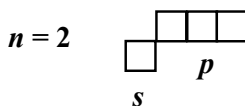


В соответствии с принципом Паули на одной орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами. Следовательно, электронная формула следующего после водорода элемента гелия – $1s^2$. Модель атома гелия аналогична модели атома водорода, так как два s -электрона образуют двуэлектронное облако.



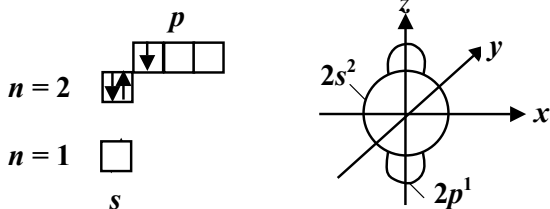
Второй и третий периоды содержат по 8 элементов. У элементов 2-го периода заполняется слой L ($n = 2$): сначала $2s$ -орбиталь, затем последовательно три $2p$ -орбитали:

* Цифра, написанная сверху справа от обозначения орбитали, указывает на число электронов на этой орбитали.

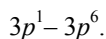
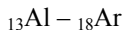


У атома лития третий электрон займет $2s$ -подуровень; электронная формула лития – $1s^2 2s^1$. Электронная структура бериллия $1s^2 2s^2$, и его $2s$ -подуровень заполнен целиком. Пятый электрон бора займет $2p$ -подуровень, электронная структура бора – $1s^2 2s^2 2p^1$.

Модель атома бора:



Далее, от углерода до неона идёт последовательное заполнение $2p$ -подуровня до 6 электронов: C – $1s^2 2s^2 2p^2$, N – $1s^2 2s^2 2p^3$, O – $1s^2 2s^2 2p^4$, F – $1s^2 2s^2 2p^5$, Ne – $1s^2 2s^2 2p^6$. В атоме неона завершается заполнение p -подуровня второго электронного (L) слоя. В атоме натрия следующий электрон заполняет $3s$ -подуровень: электронная структура натрия – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Затем происходит последовательное заполнение орбиталей: у атома Mg заполняется $3s$ -электронный подуровень, его электронная конфигурация – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Начиная с Al по Ag включительно, заполняется последовательно $3p$ -подуровень:

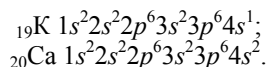


Элементы, в атомах которых заполняются s -орбитали, называются **s -элементами**, а элементы, в атомах которых заполняются p -орбитали – **p -элементами**. В первых трёх периодах находятся только s - и p -элементы.

Электронные структуры элементов больших периодов.

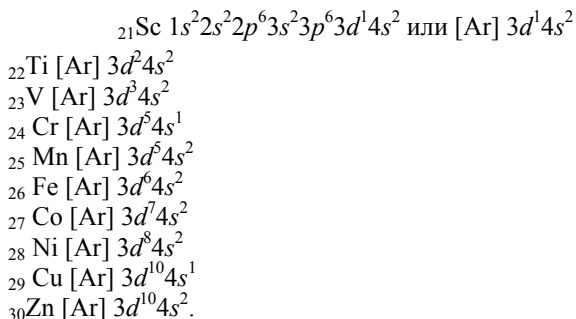
Четвёртый и пятый периоды содержат по 18 элементов. У атомов элементов 4-го периода начинает заполняться $4s$ -орбиталь слоя N ($n = 4$), хотя ещё не заполнены $3d$ -орбитали слоя M .

Это можно объяснить экранированием (заслонением) ядра плотным и симметричным электронным слоем $3s^2 3p^6$. В связи с отталкиванием от этого слоя для 19-го электрона атома калия и 20-го электрона атома кальция энергетически более выгодным оказывается $4s$ -состояние:



При дальнейшем возрастании заряда ядра у следующего после кальция элемента – скандия – состояние $3d$ становится энергетически более выгодным, чем $4p$. Поскольку в d -состоянии могут находиться 10 электронов, *3d-орбитали заполняются в атомах последующих элементов по цинк включительно*. Следует отметить что у атомов хрома и меди имеет место так называемый провал внешнего $4s$ -электрона на предвнешний уровень ($3d$ -подуровень). Такие отклонения в строении электронных оболочек имеют место и у d -элементов пятого и шестого периодов, в частности у ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{46}\text{Pd}$ (двойной «провал»), ${}_{47}\text{Ag}$, ${}_{79}\text{Au}$ и могут быть объяснены особой устойчивостью наполовину и полностью заполненных орбиталей d -подуровня, т. е. устойчивыми конфигурациями являются d^5 и d^{10} .

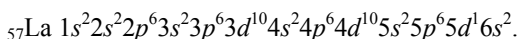
Исходя из сказанного, электронные структуры следующих за кальцием четвертого периода изображаются следующим образом:



Элементы в атомах заполняются *d*-орбитали называются ***d*-элементами**, или **переходными элементами**. С этих позиций 10 *d*-элементов ($_{21}\text{Sc}$ – $_{30}\text{Zn}$) часто именуют также переходными элементами четвертого периода, или элементами первой вставной декады.

С учетом имеющегося электронного слоя $3s^23p^6$ можно констатировать, что у *d*-элементов 4-го периода достраивается слой *M* до 18 электронов. После заполнения *3d*-орбиталей у последующих шести элементов ($_{31}\text{Ga}$ – $_{36}\text{Kr}$) заполняются *p*-орбитали внешнего слоя. Таким образом, 4-й период начинается двумя *s*-элементами и заканчивается шестью *p*-элементами, но, в отличие от 2-го и 3-го периодов, между *s*- и *p*-элементами располагаются десять *d*-элементов (вставная декада).

В 5-м периоде заполнение электронных уровней и подуровней происходит, как и в 4-м периоде, а именно: у двух первых (*s*-элементов $_{37}\text{Pb}$ и $_{38}\text{Sr}$) и шести последних (*p*-элементов $_{49}\text{In}$ – $_{54}\text{Xe}$) заполняется внешний слой. Между *s*- и *p*-элементами располагаются десять *d*-элементов ($_{39}\text{Y}$ – $_{48}\text{Cd}$), у которых заполняется *3d*-орбитали предвнешнего квантового слоя. Шестой период содержит 32 элемента и, как всякий период, начинается двумя *s*-элементами ($_{55}\text{Cs}$ – $_{56}\text{Ba}$). Далее, у лантана начинает заполняться *d*-орбиталь предвнешнего уровня *5d*-подуровня:



У следующих за лантаном 14 элементов ($_{58}\text{Ce}$ – $_{71}\text{Lu}$) вследствие роста заряда ядра *4f*-состояние оказывается энергетически более выгодным, чем *5d*-состояние. Поэтому у этих элементов происходит заполнение *4f*-орбитали (третий снаружи квантовый слой). Затем продолжается заполнение *5d*-орбитали ($_{72}\text{Hf}$ – $_{80}\text{Hg}$). Как и любой другой период (кроме первого), 6-й период заканчивается шестью *p*-элементами ($_{81}\text{Tl}$ – $_{86}\text{Rn}$). Седьмой период построен так же, как и шестой. Первые два элемента 7-го периода – *s*-элементы ($_{87}\text{Fr}$ и $_{88}\text{Ra}$). $_{89}\text{Ac}$ – первый *d*-элемент 7-го периода. Затем, начиная с $_{90}\text{Th}$ и по $_{103}\text{Lr}$ идет заполнение *5f*-электронного подуровня. Начиная с элемента с порядковым номером 104 – резерфордия, заполняется электронный подуровень $6d^2$: элемент Rf имеет конфигурацию $6d^2$, $_{105}\text{Db}$ – $6d^3$, $_{106}\text{Sb}$ – $6d^4$, $_{107}\text{Bh}$ – $6d^5$ и т. д.

У элемента с порядковым номером 112 (предположительно, его название «коперникий» или «коперниций», символ Cp) должен пол-

ностью сформироваться подуровень $6d$, и его конфигурация, по видимому, $[\text{Rn}] 5f^{14}6d^{10}7s^2$. Седьмой период является незаконченным.

Изложенное показывает, что по мере роста заряда ядра происходит закономерная периодическая повторяемость сходных электронных структур атомов элементов.

Поскольку электронное строение атомов предопределяет их химические свойства, а также свойства образуемых атомами простых и сложных веществ, то следует ожидать, что с увеличением заряда ядра будет происходить и периодическая повторяемость свойств веществ, образуемых атомами элементов.

1.2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Периодический закон был сформулирован в 1869 г. Д. И. Менделеевым: «Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов».

К тому времени было известно только 64 элемента. Но, используя принцип внутренней взаимосвязи между химическими элементами, русский ученый не только предсказал существование ещё неизвестных шести элементов, но и описал свойства этих элементов и свойства их соединений. Эти элементы сейчас называются: скандий, галлий, германий, технеций, рений, гафний.

Гениальная заслуга нашего соотечественника состоит в том, что за 40 с лишним лет до разгадки тайны строения атома он расположил элементы точно таким образом, каким это можно сделать теперь, располагая сведениями об электронных структурах атомов, предопределяющих их свойства.

Д. И. Менделеев интуитивно предполагал, что основополагающей характеристикой элемента является не его атомная масса, а некоторое другое характеристическое свойство атома, считавшегося неделимой частицей. Поэтому, располагая все элементы в порядке возрастания их атомных масс, Д. И. Менделеев в трёх случаях (Ar–K, Co–Ni, Te–I) нарушает эту последовательность, руководствуясь необходимостью сохранить сходство химических элементов в пределах группы Периодической системы. Правильность подхода расположения элементов в Периодической системе в соответствии с их химиче-

скими свойствами, а не в соответствии с их атомными массами была подтверждена после установления физического смысла порядковых (атомных) номеров элементов. Благодаря закону английского физика Г. Мозли (1913) было установлено, что порядковые номера химических элементов соответствуют значениям ядерных зарядов их атомов. Значит, **элементы в Периодической системе располагаются в порядке увеличения зарядов их атомов**. Заряд ядра атома именно та его характеристика, которую Д. И. Менделеев предвидел и считал «более важным внутренним свойством атома», чем его атомная масса. Поэтому современная формулировка **периодического закона** такова:

Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов.

Отражением периодического закона Д. И. Менделеева является Периодическая система химических элементов. Система – это строгая математическая категория, означающая упорядоченное множество. Именно система является основой глубокого по смыслу и строгого по форме отражения периодического закона. Поэтому неправильно использовать термин «таблица» вместо термина «система», так как таблица являет собой просто изображение системы химических элементов на плоскости и в ней не заключен смысл менделеевской идеи описания периодического закона и отражения взаимосвязи всех элементов между собой.

В настоящее время при изучении химии используются главным образом две формы Периодической системы – длиннопериодная и короткопериодная.

В длиннопериодной форме (рис. 1.12) системы каждый период представляет собой один непрерывный ряд элементов. В короткопериодной форме (рис. 1.13) первые три периода также однорядные (малые периоды), а остальные периоды, называемые большими, состоят из двух рядов каждый.

В приведённой короткопериодной форме Периодической системы (рис. 1.13) у *s*-, *p*- и *f*-элементов порядковые номера и массовые числа приводятся справа от символа элемента; у *d*-элементов – слева.

[illegible]

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Периоды	Группы	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																VIII		A	
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VI	V	IV	III	II	I	A	B					
1	1	H водород																		He гелий	2 4,00
2	2	Li литий	Be бериллий	B бор	C углерод	N азот	O кислород	F фтор												Ne неон	10 20,18
3	3	Na натрий	Mg магний	Al алюминий	Si кремний	P фосфор	S сера	Cl хлор												Ar аргон	18 39,95
4	4	K калий	Ca кальций	Sc скандий	Ti титан	V ванадий	Cr хром	Mn марганец	Fe железо	Co кобальт	Ni никель										
5	5	Rb рубидий	Sr стронций	Y иттрий	Zr зirconium	Nb ниобий	Mo молибден	Tc технеций	Ru рутений	Rh родий	Pd палладий									Kr криптон	36 83,80
6	6	Cs цезий	Ba барий	La лантан	Hf hafnium	Ta тантал	W вольфрам	Re рений	Os осмий	Ir иридий	Pt платина										
7	7	Fr франций	Ra радий	Ac актиний	Rf hafnium	Bk берклий	Cf кальфурий	Es ейзенштейний	Fm фермий	Mn манганец	Ds дубний										

4	Лантаноиды	Ce церий	Pr примаксий	Nd ниобий	Pm прометий	Sm самарий	Eu европий	Gd гадолиний	Tb тербий	Dy диurioий	Ho holmий	Er эрбий	Tm тeмий	Yb ytterbium	Lu лютеций
8	Актиноиды	Th торий	Pa пактий	U уран	Np нептуний	Pu плутоний	Am америкий	Cm калifornium	Bk берклий	Cf кальфурий	Es ейзенштейний	Fm фермий	Mn манганец	Ds дубний	103 ловерий

Рис. 1.13. Короткопериоды формы Периодической системы Д. И. Менделеева

Структура Периодической системы

Периодом называется ряд элементов, начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся инертным газом. Номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего электронного уровня. Каждый период, кроме первого, начинается типичным металлом. При переходе от элемента к элементу в периоде слева направо происходит постепенное ослабление металлических и нарастание неметаллических свойств. Каждый период завершается благородным газом, который отделяет типичные неметаллы от типичных металлов. В Периодической системе элементов короткой формы IV, V и VI периоды двухрядные, в отличие от второго и третьего периодов они содержат вставные декады элементов. Элементы вставных декад ${}_{21}\text{Sc}$ – ${}_{30}\text{Zn}$, ${}_{39}\text{Y}$ – ${}_{48}\text{Cd}$, ${}_{57}\text{La}$, ${}_{72}\text{Hf}$ – ${}_{80}\text{Hg}$, а также восемь элементов четвертой вставной декады ${}_{89}\text{Ac}$, ${}_{104}\text{Rf}$ – ${}_{110}\text{Ds}$ образуют побочные подгруппы (В-подгруппы) и называются, как уже было указано ранее, переходными элементами. Характерной особенностью их строения является заполнение электронами *d*-орбиталей. Наличие в периодах вставных декад приводит к тому, что типичные металлы отделены от типичных неметаллов не пятью, а пятнадцатью элементами. Вследствие этого соседние элементы в больших периодах (IV и V) отличаются по химическим свойствам гораздо меньше, чем в малых периодах (II и III). В VI периоде вставная декада начинается с лантана. Однако в дальнейшем в атомах четырнадцати элементов от церия по лютеций включительно происходит заполнение *4f*-орбиталей. Только после этого заполняются *5d*-орбитали. Аналогично построен VII период, не все *d*-элементы которого с атомными номерами 111–118 открыты и описаны. Стоящие рядом *f*-элементы очень мало отличаются друг от друга по химическим свойствам. Это объясняется тем, что различия в электронных структурах *f*-элементов наблюдаются главным образом в третьем снаружи электронном слое. Увеличение сходства между соседними элементами при переходе от коротких периодов к длинным наблюдается не только для *d*- и *f*-элементов, но и для *p*-элементов. Так, если между C и N сходство крайне мало, то Pb и Bi по некоторым свойствам уже довольно близки. Рядом стоящие элементы II и III периодов сильно отличаются по свойствам, поэтому Менделев назвал их **типическими элементами**.

В соответствии с максимально возможным числом электронов во внешнем слое элементы в Периодической системе разделены на 8 групп. Группы делятся на подгруппы. Главные подгруппы (А-подгруппы) составляют *s*- и *p*-элементы. Они начинаются с типических элементов. Начальным элементов главной подгруппы VIII группы является гелий. В настоящее время считается правильнее относить водород к седьмой группе, поскольку у него есть свойства, которые роднят его с галогенами. Элементы вставных декад образуют побочные подгруппы (В-подгруппы). В побочную подгруппу VIII группы входят триады Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Элементы главных и побочных подгрупп отличаются по своим свойствам. Наиболее сильно это различие выражено в I, II, VII и VIII группах. Свойства элементов главных и побочных подгрупп середины Периодической системы сближаются. Наибольшее сближение имеет место в III и IV группах.

Велика заслуга Д. И. Менделеева в создании Периодической системы элементов, в открытии периодического закона – закона природы, глубоко проникающего в различные области знания – физику, геологию, медицину, биологию, минералогию и др. Величайшей заслугой Д. И. Менделеева явилось то, что он дал естественную систематику химических элементов – раскрыл взаимосвязь между единичным (элемент) и всеобщим (система) через особенное (группа). Никто до Менделеева не использовал основную диалектическую закономерность – единство и борьбу противоположностей, т. е. не исследовал взаимосвязи между группами несходных элементов, которая и приводит к раскрытию всеобщего, к естественной систематике.

1.3. Периодичность свойств химических элементов

Как было показано, структура электронной оболочки атомов химических элементов изменяется периодически с ростом порядкового номера элемента. Поскольку свойства химических элементов являются функцией строения электронной оболочки, то они тоже должны изменяться периодически. К таким свойствам относятся радиусы атомов, энергия (потенциал) ионизации атомов, энергия сродства к электрону, электроотрицательность. Первые три свойства рассмотрим в настоящем разделе, электроотрицательность – в главе 2, поскольку это свойство связано с образованием химической связи.

1.3.1. Радиусы атомов и ионов

Радиусы атомов и ионов являются важными характеристиками, поскольку с учётом этих геометрических параметров дано объяснение многим экспериментальным фактам и свойствам элементов и их соединений.

Вследствие волнового характера движения электрона атом не имеет строго определенных границ. Поэтому измерить абсолютные размеры атомов невозможно. За радиус свободного атома принимают теоретически рассчитанное положение главного максимума электронной плотности внешнего электронного облака.

Это так называемый орбитальный радиус. Практически приходится иметь дело с радиусами атомов, связанных друг с другом тем или иным типом химической связи. Такие радиусы называются эффективными. Эффективные радиусы определяют при изучении строения молекул и кристаллов.

Атомные радиусы химических элементов изменяются периодически в зависимости от порядкового номера элемента (рис. 1.14). Уменьшаясь от щелочного металла до галогена, атомный радиус следующего щелочного металла снова увеличивается и становится больше радиуса атома предыдущего щелочного металла. Так, атом натрия имеет радиус 0,186 нм, магния – 0,160 нм, хлора – 0,099 нм, а радиус атома калия вновь увеличивается и становится равным 0,231 нм.

Таким образом, общая закономерность в изменении радиусов проявляется в том, что в пределах заполнения электронами подуровня (*s*-, *p*-, *d*- или *f*-) атомные радиусы, как правило, уменьшаются. Объяснить это можно тем, что с увеличением заряда сила притяжения ядра играет большую роль, чем взаимное отталкивание электронов.

Обычно атомные радиусы увеличиваются при движении по группам Периодической системы сверху вниз. Это наблюдается, например, у щелочных и щелочноземельных металлов, у галогенов и т. д. Вследствие того, что между 4*s*-элементом кальцием и 4*p*-элементом галлием находится десять 3*d*-элементов, радиус атома галлия (0,122 нм) оказывается меньше радиуса атома алюминия (0,143 нм). Радиус же атома *d*-элемента скандия (0,164 нм) больше радиуса атома алюминия. Поэтому химические свойства галлия выпадают из ряда В–Al–Ga, а свойства скандия, наоборот, укладываются

ся в ряд В–Al–Sc, несмотря на то, что В, Al и Ga – *p*-элементы, а Sc – *d*-элемент.

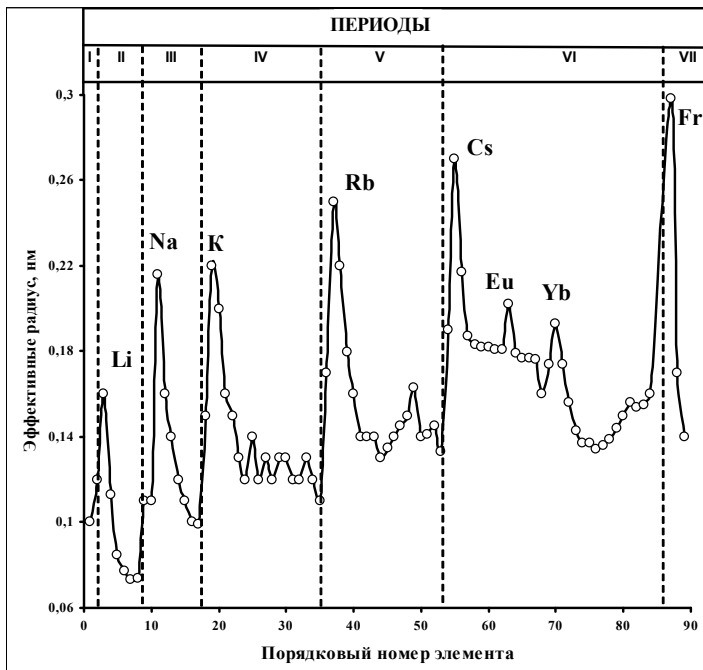


Рис. 1.14. Зависимость эффективных радиусов атомов от порядкового номера элемента

Второе исключение из общей закономерности увеличения атомных радиусов в группах наблюдается у элементов, следующих за лантаноидами. Уменьшение радиусов атомов лантаноидов с увеличением атомной массы носит название **лантаноидного сжатия**. Причина его та же самая – с увеличением заряда ядра растет притяжение электронов. Число же электронных слоев в пределах одного и того же периода не увеличивается. В результате лантаноидного сжатия атомный радиус тантала (0,146 нм) оказывается почти равным радиусу ниобия (0,145 нм), что, как следствие, приводит к очень большому сходству в химических свойствах тантала и ниобия.

При переходе в периоде слева направо на одну клетку радиусы атомов и ионов уменьшаются примерно на такую величину, на какую они увеличиваются при переходе сверху вниз по группе:



Поэтому радиусы соседних элементов, расположенных по диагонали – Li и Mg, Be и Al – оказываются близкими. Действительно, у Li и Mg они составляют 0,155 и 0,160 нм, а у Be и Al – 0,113 и 0,143 нм соответственно. Это положение лежит в основе закономерности, называемой «диагональной». В соответствии с ней литий по ряду свойств больше напоминает магний, чем другие щелочные металлы. В частности, фосфат и карбонат лития, так же как и эти соли магния, малорастворимы в воде. Остальные щелочные металлы образуют растворимые фосфаты и карбонаты. Сходство лития и магния проявляется и в том, что эти металлы легко взаимодействуют с молекулярным азотом, образуя нитриды.

Сходство бериллия с алюминием проявляется в том, что их гидроксиды амфотерны. Причина этого факта заключается в близости значений радиусов ионов Be^{2+} и Al^{3+} , которые равны 0,035 и 0,051 нм соответственно.

1.3.2. Энергия ионизации

Характеристикой атома, определяющей его способность отдавать электрон, является **энергия ионизации**.

Энергия ионизации ($E_{\text{и}}$) – это энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона от свободного атома в его низшем (основном) энергетическом состоянии: $\text{A} - e \rightarrow \text{A}^+$.

Энергию ионизации выражают в электронвольтах (эВ) или в килоджоулях на моль (кДж/моль). 1 эВ = 96,5 кДж/моль.

Энергия ионизации является одной из важных характеристик атома, от которой зависят природа и прочность образуемых атомов химических связей, восстановительные свойства соответствующего простого вещества. В свою очередь, энергия ионизации определяется атомным радиусом, зарядом ядра, эффектом экранирования заряда

ядра внутренними электронами, глубиной проникновения внешних электронов в расположенные ниже электронные орбитали.

Энергию ионизации часто именуют **потенциалом ионизации**, хотя между этими характеристиками существует различие. Потенциалом ионизации называется та разность потенциалов, которая обеспечивает электрону энергию, соответствующую энергии ионизации. Поэтому если потенциал ионизации выражать в вольтах (В), то эти характеристики атома можно отождествлять. Так, энергия ионизации атома водорода равна 13,6 эВ, а потенциал ионизации – 13,6 В.

Для многоэлектронного атома существуют также понятия второго (I_2), третьего (I_3), ... n -го (I_n) ионизационных потенциалов, представляющих собой энергию отрыва электрона от его невозбужденных катионов с зарядами +1, +2, ... + ($n - 1$) соответственно. При этом значения каждого последующего потенциала ионизации больше предыдущего вследствие увеличения энергии связи электрона с ядром при возрастании абсолютной величины заряда положительного иона. Иными словами, удалить электрон от частицы тем труднее, чем больший положительный заряд имеет эта частица. Поэтому $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$.

В таблице 1.4 приведены потенциалы ионизации различных порядков для элементов первых двух периодов Периодической системы. При сравнении величин ионизационных потенциалов разных порядков для атомов одного и того же элемента обращает на себя внимание сравнительная лёгкость отрыва электронов наружных слоёв. Так, для атома лития первый ионизационный потенциал равен 5,39 В, а энергии ионизации второго и третьего порядков соответственно равны 75,62 и 122,42 В. Удаление одиночного электрона наружного слоя $2s^1$ происходит несравненно легче, чем двух электронов внутреннего слоя, т. е. $I_1 \ll I_2 < I_3$. У азота для отрыва первых пяти электронов второго от ядра слоя ($n = 2$) требуются лишь десятки вольт, а удаление двух электронов внутреннего слоя с главным квантовым числом $n = 1$ сопровождается затратой энергии в сотни электронвольт. Для элементов II периода в таблице 1.4 границы резкого возрастания энергий ионизации обозначены жирной ступенчатой линией.

Анализ данных таблицы 1.4 позволяет связать более тонкие изменения потенциала ионизации (энергии ионизации) с характером заполнения электронных оболочек. **Для элементов второго периода при переходе от лития к неону наблюдается возрастание энергий**

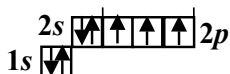
ионизации. Это объясняется увеличением заряда ядра при постоянстве числа электронных слоёв.

Таблица 1.4

Потенциалы ионизации атомов элементов I и II периодов, В

Эле- мен- ты	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9
H	13,60								
He	24,58	54,40							
Li	5,39	75,62	122,42						
Be	9,32	18,21	153,85	216,66					
B	8,31	25,15	37,92	259,30	340,13				
C	11,26	24,38	47,86	64,48	391,99	489,84			
N	14,53	25,59	47,43	77,45	97,86	551,93	666,83		
O	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	739,11	871,12	
F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,11	185,14	953,60	
Ne	21,56	41,07	63,50	97,16	126,40	157,90	207,00	239,00	1196,00

В то же время возрастание энергии ионизации первого порядка происходит внутри периода неравномерно. Так, например, у бора и кислорода наблюдается заметное уменьшение I_1 по сравнению с предшествующими элементами – бериллием и азотом. У бериллия внешняя $2s$ -оболочка заполнена полностью, а потому от атома трудно оторвать один электрон. У бора один p -электрон менее прочно связан с ядром, чем s -электроны бериллия. Отсюда энергия ионизации первого порядка атома бора меньше, чем у атома бериллия. Строение атома азота в нормальном состоянии в соответствии с правилом Хунда:



Из схемы видно, что на $2p$ -орбиталях имеется по одному электрону. У кислорода четвертый электрон $2p$ -орбитали попадает на одну из занятых p -ячеек:



Два электрона одной и той же орбитали сильно отталкиваются, а потому I_1 атома кислорода меньше, чем у азота. Таким образом, значения энергии ионизации отражают дискретность структуры электронных слоёв и оболочек атомов химических элементов.

Поскольку ионизационные потенциалы являются функцией строения электронной оболочки атомов, они обнаруживают периодическую зависимость от порядкового номера элементов. Наименьшими величинами энергии ионизации первого порядка обладают атомы щелочных металлов. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра электронными оболочками атомов благородного газа, которые предшествуют внешнему ns^1 -электрону атомов щелочных металлов.

Эффект экранирования заключается в уменьшении воздействия на данный электрон положительного заряда ядра из-за наличия между ним и ядром других электронов. Экранирование растёт с увеличением числа электронных слоёв в атомах и уменьшает притяжение внешних электронов к атомному ядру. Экранированию противополжен **эффект проникновения**, обусловленный тем, что согласно квантовой механике, электрон может находиться в любой точке атомного пространства. Поэтому во внутренних областях атома, близких к ядру, вероятность нахождения даже внешних электронов достигает конечной величины. На рисунке 1.15 приведено радиальное распределение вероятности $3s$ -электрона во внутренние K - и L -слои атома. Эффект проникновения увеличивает прочность связи электрона с ядром.

Эффекты экранирования и проникновения можно рассматривать с единой точки зрения, так как формально они являются способом учета взаимного влияния электронов друг на друга.

В отсутствие других электронов энергия E рассматриваемого электрона зависит только от заряда ядра z и главного квантового числа n . Влияние других электронов на данный электрон уменьшает z и n :

$$E = -\frac{1}{2} \frac{me^4 z_{\text{эфф}}^2}{\hbar^2 \cdot n_{\text{эфф}}^2}, \quad (1.19)$$

где $z_{\text{эфф}}$ и $n_{\text{эфф}}$ – эффективный заряд ядра и эффективное главное квантовое число соответственно.

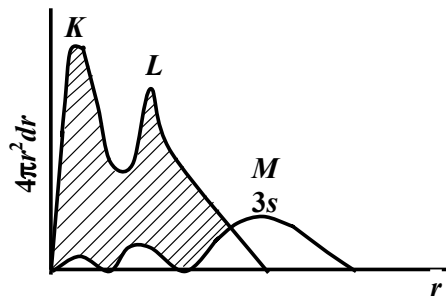


Рис. 1.15. Радиальное распределение вероятности нахождения $3s$ -электрона в атоме натрия

При этом экранирование приводит к уменьшению $z_{\text{эфф}}$ ($z_{\text{эфф}} < z$), а эффект проникновения делает $n_{\text{эфф}} < n$. Поэтому первый эффект уменьшает энергию связи данного электрона с ядром, а второй – увеличивает. Это происходит потому, что чем больше z и чем меньше n , тем ниже лежит энергетический уровень в одноэлектронной системе, тем прочнее связан электрон с ядром. **Расчеты показывают сильное уменьшение эффективного заряда ядра для атомов щелочных металлов по сравнению с другими атомами.** Так, для атома фтора $z_{\text{эфф}} = 5,20$ ($z = 9$), а для натрия $z_{\text{эфф}} = 2,2$ при $z = 11$.

Наибольшим проникающим эффектом обладают s -электроны, меньшим – p -электроны и еще меньшим – d - и f -электроны. **Проникновение внешних электронов во внутрь атома исключительно сильно выражено для d -элементов Периодической системы.** Вследствие ярко выраженного эффекта проникновения для d -элементов энергии ионизации для металлов вставных декад выше, чем у металлов главных подгрупп. В самих же вставных декадах ионизационные потенциалы сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому. Среди d -элементов сравнительно большими значениями ионизационных потенциалов характеризуются металлы, следующие за лантаноидами. Это обстоятельство можно объяснить проникновением электронов $6s$ -орбитали под двойной «экран» из $5d$ - и $4f$ -оболочек.

В целом, периодичность изменения потенциалов ионизации в зависимости от порядкового номера элемента отчетливо выражена на рисунке 1.16.

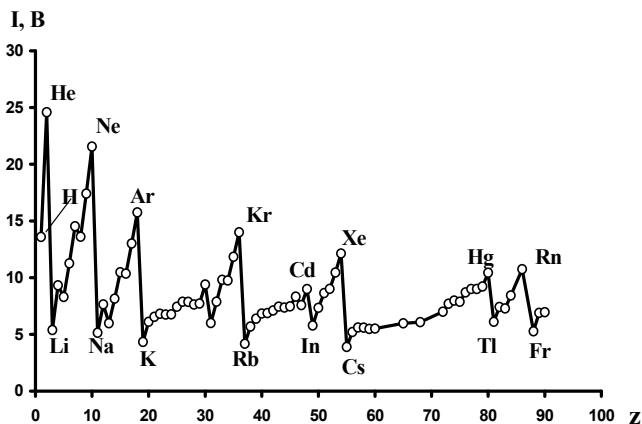


Рис. 1.16. Зависимость первых потенциалов ионизации атомов от порядкового номера элемента

Из рисунка 1.16 видно, что минимумы значений приходятся на щелочные металлы, максимальные величины потенциалов ионизации имеют благородные газы.

Величины первых потенциалов ионизации атомов щелочных металлов составляют (В): 5,39 (Li); 5,14 (Na); 4,34 (K); 4,18 (Rb); 3,89 (Cs). Потенциалы ионизации атомов этих элементов являются самыми низкими. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра электронными оболочками атомов благородного газа, которые предшествуют внешнему s -электрону щелочного металла. Уменьшение I_1 от лития к цезию обусловлено возрастанием радиуса атомов.

На характер изменения (в целом — увеличения) потенциалов ионизации в периодах оказывают влияние атомные радиусы, структура электронных оболочек. Во II периоде, в котором располагаются только s - и p -элементы, происходит значительное увеличение первого потенциала ионизации от 5,39 В у Li до 21,56 В у Ne, вследствие уменьшения атомных радиусов от 0,155 нм у Li до 0,058 нм у Ne.

В больших периодах во вставных декадах (у d -элементов) потенциалы ионизации сравнительно мало изменяются при переходе

от одного элемента к другому; они выше, чем для металлов главных подгрупп, что обусловлено проникновением внешних s -электронов вовнутрь атома.

1.3.3. Энергия сродства к электрону

Энергией сродства атома к электрону ($E_{\text{ср}}$, эВ), или просто *сродством к электрону*, называют энергию, которая выделяется (реже – поглощается) при присоединении электрона к свободному атому в его основном состоянии: $A + e \rightarrow A^-$.

Выделение энергии при присоединении электрона означает, что $E_{\text{ср}}$ положительна; поглощение энергии свидетельствует о том, что сродство к электрону имеет отрицательное значение. Энергия сродства к электрону численно равна, но противоположна по знаку энергии ионизации соответствующего изолированного аниона. $E_{\text{ср}}$ зависит от электронной структуры атомов. Наибольшим сродством к электрону обладают p -элементы VII группы главной подгруппы; наименьшие положительные и отрицательные значения $E_{\text{ср}}$ имеют атомы с конфигурацией внешних электронов ns^2 и благородные газы.

Так же как и другие свойства атомов (радиусы, энергия ионизации), энергия сродства к электрону изменяется периодически. Периодичность значений $E_{\text{ср}}$ обусловлена теми же факторами, которые уже были приняты во внимание при обсуждении закономерностей изменения свойств атомов элементов.

Величины энергии сродства к электрону известны не для всех атомов, так как теоретические расчеты дают большую погрешность, а экспериментальные методы определения сопряжены с техническими трудностями. В таблице 1.5 приведены значения $E_{\text{ср}}$ для атомов некоторых элементов.

Таблица 1.5

Энергия сродства к электрону атомов некоторых элементов Периодической системы

Элемент	$E_{\text{ср}}$, эВ	Элемент	$E_{\text{ср}}$, эВ	Элемент	$E_{\text{ср}}$, эВ	Элемент	$E_{\text{ср}}$, эВ
H	0,75	N	-0,21	Mg	-0,22	Cl	3,62
He	-0,22	O	1,47	Al	0,50	As	1,07
Li	0,59	F	3,45	Si	1,84	Se	2,02
Be	-0,19	Ne	-0,55	P	0,80	Br	3,37
C	1,27	Na	0,34	S	2,07	Te	2,00
						I	3,08

Квантово-механические расчеты показывают, что даже для типичных неметаллов сродство их атомов к двум и более электронам всегда отрицательно. Так, $E_{сз}$ второго порядка (т. е. при присоединении двух электронов) для атома кислорода равна $-7,6$ эВ, а для атома серы $-3,5$ эВ. Поэтому многие отрицательные ионы типа O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и так далее, не могут существовать ни в свободном состоянии, ни в молекулах, ни в кристаллах.

1.4. Значение периодического закона Д. И. Менделеева

– Периодический закон заложил основы современной химии, сделал её единой целостной наукой.

– Благодаря Периодическому закону химия перестала быть описательной дисциплиной, в ней стало возможным научное предвидение. Появились предпосылки для предсказания новых элементов, для описания свойств их атомов и образуемых атомами простых и сложных веществ. Открытия предсказанных Д. И. Менделеевым галлия, скандия и германия явились блестящим подтверждением истинности периодического закона и способствовали окончательному его признанию научным миром.

– Периодический закон и Периодическая система элементов послужили быстрому развитию учения о строении атома, атомной энергии, которое привело к возможности использования энергии атома в мирных целях. Можно без преувеличения сказать, что периодический закон является первоисточником большинства открытий химии и физики XX века. Он сыграл главенствующую роль в становлении и развитии неорганической химии и многих смежных с химией естественных дисциплин.

– Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева лежат в основе решения современных задач химической науки, химических производств и технологий. С учётом закономерностей Периодической системы ведутся работы по совершенствованию методов анализа, по целенаправленному получению новых полупроводниковых и полимерных материалов, нанокмпозитов, жаропрочных сплавов и веществ с заданными свойствами, по исследованию недр Земли, всей Вселенной...

– Без знания периодического закона большие достижения по синтезу и идентификации искусственных химических элементов, создание теории расщепления ядер были бы совершенно невозможны.

Можно продолжить перечисление огромного и плодотворного влияния периодического закона на развитие науки и техники, окружающего нас мира. Но и сказанного должно быть достаточно, чтобы рассматривать периодический закон как один из фундаментальных законов Природы. По своей значимости он может быть сравним с законом всемирного тяготения И. Ньютона, теорией эволюции Ч. Дарвина или принципом относительности А. Эйнштейна.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Как следует понимать термин «квантово-механическая модель атома»?

2. Используя соотношения

$$E = mc^2 \text{ и } E = h\nu,$$

выведите уравнение де Бройля, связывающее длину волны излучения с массой частицы микромира.

3. Волновая функция. Каков физический смысл квадрата этой функции?

4. Понятие об атомной орбитали. Каковы пространственные конфигурации s -, p -, d -электронных орбиталей?

5. Главное квантовое число n . Какие значения могут принимать орбитальное и магнитное квантовые числа, если $n = 4$.

6. Чему равны квантовые числа n , l , m_l для электрона, находящегося в $5s$ -состоянии?

7. С помощью правила В. Клечковского определите, какой подуровень заполняется раньше: $4d$ или $5s$; $4f$ или $5d$; $5p$ или $6s$.

8. Какова последовательность заполнения электронами уровней и подуровней у атомов элементов Периодической системы? Какие принципы лежат в основе этой последовательности?

9. Сформулируйте периодический закон Д. И. Менделеева.

10. Какова главная характеристика атома химического элемента? Ответ мотивируйте.

11. Можно сказать, что принцип В. Паули является теоретической интерпретацией периодического закона. Объясните почему.

12. Какие из перечисленных ниже характеристик атомов элементов изменяются периодически: заряд ядра; число энергетических уровней; первый потенциал ионизации; массовое число; структура

внешнего (в ряде случаев и предвнешнего) квантового уровня; радиус?

13. В чём состоят, на ваш взгляд, достоинства и недостатки каждой из двух форм Периодической системы – длиннопериодной и короткопериодной?

14. Ионы Li^+ и H^- имеют одинаковое число электронов. Какой из этих ионов имеет больший радиус?

15. В связи с каким обстоятельством марганец и бром, хром и селен расположены в одной группе Периодической системы? Почему их помещают в разные подгруппы?

16. Почему в больших периодах свойства атомов элементов изменяются менее резко, чем в малых периодах?

17. Как изменяются химические свойства элементов, точнее, образуемых ими простых веществ, в периодах и группах? В какой части периодической системы находятся наиболее активные металлы, самые активные неметаллы?

18. Первый потенциал ионизации щелочных металлов лишь незначительно уменьшается с увеличением порядкового номера металла (при переходе сверху вниз). Так, $I_1(\text{Li}) = 5,39$ эВ; $I_1(\text{Na}) = 5,14$ эВ; $I_1(\text{K}) = 4,34$ эВ. Какой эффект препятствует более резкому снижению потенциала ионизации?

19. Одна из закономерностей Периодической системы – основные свойства гидроксидов элементов главных подгрупп при переходе сверху вниз увеличиваются. Тем не менее основные свойства гидроксида галлия ($z = 31$) выражены в меньшей степени, чем у гидроксида алюминия ($z = 13$). Объясните причину этого факта.

20. Энергия ионизации первого порядка атома цезия равна 371,8 кДж/моль. Какова длина волны кванта света, способного ионизировать атом цезия? Какой области спектра соответствует эта длина волны?

Примите к сведению диапазон длин волн электромагнитного спектра:

УФ-излучение – 10–400 нм;

видимый свет – 400–800 нм;

ИК-излучение – 800–100 000 нм, или 0,8–100 мкм.

Ответ: ~ 324 нм; длина волны соответствует ультрафиолетовой области спектра.

21. Верхней границей Периодической системы является элемент с порядковым номером 1 – водород. Как вы считаете, существует ли

нижняя граница Периодической системы? Иными словами, сколько элементов может насчитывать Периодическая система элементов?

22. Каково значение периодического закона и Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева?

23. Какие философские законы и категории проявляются при рассмотрении характера изменения свойств атомов элементов Периодической системы?

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь – это связь, посредством которой атомы соединяются в более крупные частицы – молекулы, ионы, комплексы.

Квантово-механическое уравнение Шрёдингера, описывающее движение электрона в атоме, даёт возможность объяснить те силы и явления, которые обуславливают связь между атомами в молекуле.

Химическая связь в основном осуществляется так называемыми валентными электронами. У *s*- и *p*-элементов валентными являются электроны внешнего слоя, а у *d*-элементов – электроны *s*-состояния внешнего слоя и электроны *d*-состояния предвнешнего слоя. Как показывают экспериментальные данные (например, рентгеновские спектры молекул), при химическом связывании атомов состояние электронов внутренних слоёв практически не изменяется.

2.1. Модель возникновения химической связи

В. Гайтлер²² и Ф. Лондон²³ в 1927 г. впервые произвели расчёт молекулы водорода. **Используя уравнение Шрёдингера, они рассчитали изменение потенциальной энергии двух атомов водорода по мере их сближения.**

Потенциальная энергия является важной характеристикой системы. В химических процессах уменьшение потенциальной энергии системы чаще всего сопровождается выделением тепла. На рисунке 2.1 приведена кривая (1) потенциальной энергии для системы из двух атомов водорода. По оси абсцисс отложено расстояние между ядрами атомов водорода r , а по оси ординат – потенциальная энергия системы E . Характер кривой можно объяснить следующим образом. По мере сближения атомов водорода между ними возникают электростатические силы двух типов: силы притяжения между ядром одного атома и электроном другого, силы отталкивания между ядрами и электронами разных атомов.

²² Гайтлер Вальтер (1904–1981) – немецкий физик и химик-теоретик. Известен работами в области квантовой механики, электродинамики, теории ядерных сил. Совместно с Ф. Лондоном разработал квантово-механический метод расчёта длины и энергии связи в молекуле водорода.

²³ Лондон Фриц (1900–1954) – немецкий физик и химик-теоретик. Совместно с В. Гайтлером разработал квантово-механический метод расчёта длины и энергии связи в молекуле водорода. Развил теорию вандерваальсовых сил межмолекулярного взаимодействия.

Вначале преобладают силы притяжения, а в дальнейшем – силы отталкивания, поэтому сперва наблюдается постепенное снижение потенциальной энергии системы, по достижению же минимума энергии – резкое её увеличение. Минимум на кривой потенциальной энергии отвечает наиболее устойчивому состоянию системы из двух атомов водорода, т. е. молекуле H_2 (электроны атомов имеют противоположные спины); при этом межатомное расстояние составляет 0,074 нм.

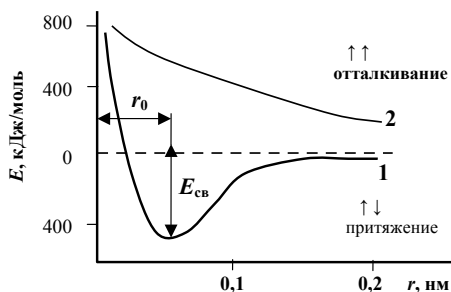


Рис. 2.1. Изменение потенциальной энергии в системе из двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ядрами

Таким образом, расстояние между атомами r_0 , которому отвечает минимум на энергетической кривой, будет соответствовать длине химической связи, а минимальное значение $E_{св}$ – энергии связи. Если электроны атомов имеют одинаково направленные спины (кривая 2), то потенциальная энергия системы из двух атомов при их сближении увеличивается и образование молекулы невозможно.

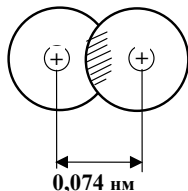


Рис. 2.2. Перекрывание орбиталей в молекуле водорода

Расстояние между ядрами атомов водорода (0,074 нм) меньше суммы двух боровских радиусов ($2 \cdot 0,053 = 0,106$ нм). На рисунке 2.2 схематически показано, что орбитали атомов взаимно перекрывают друг друга. Заштрихованная часть орбиталей носит название области перекрывания

и является областью повышенной плотности электронного облака, к которой притягиваются ядра атомов.

Связь, образующаяся в результате обобществления электронных плотностей взаимодействующих атомов, получила название **ковалентной**. В этом случае валентные связи между атомами осуществляются одиночными, неспаренными электронами. Количество валентных связей, которое может образовать данный атом, определяется количеством неспаренных электронов атома. Часто ковалентную связь обозначают с помощью так называемой **электронной пары**, которая образуется в пространстве между связующими атомами, или посредством чёрточки, которая заменяет электронную пару и представляет собой одну единицу валентности. Применительно к молекуле водорода такое обозначение будет выглядеть следующим образом:



В нашем изложении важно понять, что ковалентная химическая связь (одинарная) образуется посредством связующей электронной пары, причём каждый из атомов отдаёт на формирование электронной пары по одному неспаренному электрону.

2.2. Электронные структуры возбужденных атомов

До сих пор мы рассматривали строение атомов в основном, или невозбужденном, состоянии. Но поскольку валентность атома в первом приближении определяется количеством неспаренных электронов, становится полезным рассмотреть структуры атомов в возбуждённом состоянии. Процесс распаривания электронных пар требует затраты энергии. При образовании химической связи неспаренными электронами происходит выделение энергии. Для того чтобы химическая связь была устойчивой, необходимо, чтобы увеличение потенциальной энергии атома в результате возбуждения было меньше энергии образующейся химической связи. В таблице 2.1 приведены данные о количестве неспаренных электронов в основном и возбуждённом состояниях атомов элементов II периода.

Атом лития в основном состоянии имеет один неспаренный электрон, который может участвовать в образовании одной связующей электронной пары с другим атомом. Литий выступает в качестве одновалентного элемента, и это совпадает с номером группы, в которой находится литий.

Таблица 2.1

**Количество неспаренных электронов в основном
и возбуждённом состояниях атомов**

Количество неспаренных электронов	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
В основном состоянии	1	0	1	2	3	2	1	0
В возбуждённом состоянии	1	2	3	4	3	2	1	0

Бериллий в основном состоянии не имеет неспаренных электронов. Однако в соединениях он проявляет валентность, равную двум. Это объясняется тем, что, вступая в химическое соединение, атом бериллия переходит в возбуждённое состояние (*)²⁴ (рис. 2.3). Энергия возбуждения бериллия из состояния $2s^2$ в состояние $2s^1 2p^1$ составляет 260 кДж/моль. При образовании одной химической связи происходит выделение энергии от 210 до 420 кДж. Таким образом, при образовании двух химических связей энергии выделяется гораздо больше, чем её затрачивается на возбуждение. В результате молекула будет устойчива.

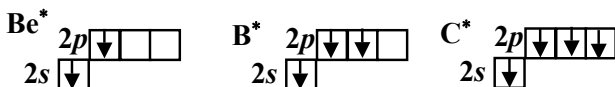


Рис. 2.3. Возбуждённые состояния атомов бериллия, бора и углерода

²⁴ Возбужденное состояние атома обозначается звёздочкой, например Be^* .

Возбуждение атома бора $2s^2 2p^1 \rightarrow 2s^1 2p^2$ (рис. 2.3) также не требует большой энергии, так как происходит перемещение электрона с одного подуровня на другой в пределах одного и того же квантового уровня. В возбуждённом состоянии атом бора может образовать две дополнительные химические связи. В результате энергии выделяется гораздо больше, чем затрачивается на возбуждение атома бора.

Углерод в основном состоянии имеет два неспаренных электрона. Хорошо известно, что в соединениях он главным образом четырехвалентен. Четырехвалентность он проявляет в возбужденном состоянии (рис. 2.3). Возбуждение углерода $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3$ требует затраты 402 кДж/моль. Энергия, которая выделяется, например, при образовании каждой связи C–H в углеводородах, составляет около 355 кДж. Следовательно, на две связи выделится 712 кДж, что на 310 кДж больше, чем затрачивается на возбуждение.

Возбуждение азота, кислорода и фтора в пределах второго квантового уровня не может привести к увеличению числа неспаренных электронов. Возбуждение электронов в этих атомах, связанное с их перемещением на следующий квантовый уровень, требует значительно большей энергии, чем та, которая выделится при образовании дополнительных связей. Поэтому пятивалентный азот не существует, а соединения четырехвалентного кислорода должны быть крайне неустойчивы.

Элементы третьего периода – хлор, сера и фосфор – могут проявлять валентность, соответствующую номеру группы Периодической системы. Это происходит потому, что энергия возбуждения электрона из состояния $3s$ или $3p$ в состояние $3d$ или $4s$ гораздо меньше, чем энергия возбуждения из состояния $2s$ или $2p$ в состояние $3s$. Таким образом, хлор может быть семивалентным в состоянии $\text{Cl}^* 3s^1 3p^3 3d^3$, серашестьвалентной в состоянии $\text{S}^* 3s^1 3p^3 3d^2$ и фосфор – пятивалентным в состоянии $\text{P}^* 3s^1 3p^3 3d^1$. У элементов, имеющих валентные d -орбитали, электроны переходят с s -орбиталей последующих уровней на d -орбитали предыдущих. Например, возможность проявления атомом ванадия валентности, равной пяти и совпадающей с номером группы, объясняется переходом из состояния $3d^3 4s^2$ в состояние $3d^4 4s^1$.

2.3. Метод валентных связей.

Основные параметры химической связи

Учение о химической связи рассматривает механизмы образования химической связи, строение молекул, прочность связи атомов в молекулах и способность различных веществ вступать в химические реакции. Основные характеристики химической связи определяются строением и свойствами атомов: валентными орбиталями атомов, атомными радиусами, потенциалами ионизации и сродством к электрону атомов, поляризуемостью атомов, т. е. их способностью деформировать свои электронные оболочки под внешним воздействием.

Для объяснения химической связи в настоящее время применяются в основном два метода: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). Метод валентных связей исходит из того, что в образовании химической связи участвуют либо только неспаренные электроны атомов, либо свободные орбитали одного атома и электронная пара другого.

Метод разработал Л. Полинг²⁵ (совместно с Д. Слейтором).

Основные положения метода валентных связей следующие.

1. Метод ВС – квантово-химический метод описания химической связи, т. е. метод, основанный на положениях квантовой механики.

2. Одинарную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами.

3. При образовании ковалентной связи происходит перекрывание электронных орбиталей взаимодействующих атомов и между атомами возникает область со значительной электронной плотностью. Это приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, т. е. к образованию связи.

4. Связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания электронных орбиталей атомов, образующих связь, наибольшая.

²⁵ Полинг Лайнус (1901–1994) – американский физик и химик. Научные работы посвящены главным образом изучению строения молекул и природы химической связи. Вместе с американским физиком Д. Слейтером разработал квантомеханический метод валентных связей. Известны работы в области биохимии. Открыл молекулярные аномалии при некоторых болезнях крови. Нобелевская премия (1954).

5. Из двух орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается с орбиталью другого атома.

В методе молекулярных орбиталей считается, что все электроны атомов участвуют в образовании молекулярных орбиталей. Метод МО менее наглядный, но более строгий, чем метод ВС. Более подробно о методе молекулярных орбиталей будет сказано в п. 2.4.

Химическая связь характеризуется *энергией, длиной, кратностью, полярностью*. Для молекулы, состоящей более чем из двух атомов, важным параметром является *направленность*, обуславливающая определенные значения углов между связями, а значит, геометрическую форму молекулы. От геометрической формы молекулы, в свою очередь, зависит её полярность, а значит, физико-химические свойства частицы.

2.3.1. Энергия, длина и кратность связи

Энергия связи ($E_{\text{св}}$, кДж/моль) – та энергия, которая выделяется при образовании молекулы из одиночных атомов, или, что то же самое, энергия, которую нужно затратить, чтобы разорвать связь между атомами.

Энергия связи зависит от формы электронных облаков, которые принимают участие в образовании связи, от длины связи и её кратности. Наименее прочные связи образуются за счет перекрывания *s*-электронных орбиталей. Напротив, более устойчивые связи формируются с участием *d*-электронных орбиталей.

Энергия связи для различных атомов составляет в среднем от 170 до 430 кДж/моль (при условии, что связь образована одной связующей электронной парой).

Длина связи (l , нм) – межъядерное расстояние между связующими атомами. При увеличении длины связи энергия связи уменьшается, и наоборот.

Рассмотрим изменение энергии связи в следующих молекулах:

Молекула	H ₂	Li ₂	Na ₂	K ₂ ²⁶
Энергия связи, кДж/моль	436	110	72,5	50

От водорода к калию увеличивается длина связи, поэтому энергия связи уменьшается. Резкое уменьшение энергии связи от водорода

²⁶ Li₂, Na₂, K₂ находятся в парообразном состоянии.

да к литию можно объяснить следующим. У молекулы водорода, в отличие от других молекул, нет внутренних электронных оболочек, поэтому нет и сил отталкивания между ними. У более сложных частиц (Li_2 , Na_2 , K_2) между внутренними электронными оболочками действуют силы отталкивания, поэтому энергия связи в этих молекулах значительно меньше, чем в молекуле водорода. Конечно, сравнивать по энергии связи можно лишь те молекулы, которые образованы с участием электронных орбиталей одинаковой симметрии (в рассмотренном случае все молекулы образованы за счет перекрывания s -электронных орбиталей).

Энергия связи в молекулах, образованных посредством перекрывания орбиталей различной симметрии (s - и p -орбиталей), изменяется от длины связи таким же образом:

Молекула	HCl	HBr	HI
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	426	362	297
l , нм	0,127	0,141	0,162

Видно, что с увеличением длины связи от хлороводорода к йодоводороду (за счёт увеличения радиуса галогенид-иона от Cl^- к I^-) имеет место закономерное уменьшение её энергии.

Кратность связи определяется числом электронных пар, связывающих два атома. Химическая связь, осуществляемая одной электронной парой, называется *одинарной*. Одинарная связь – всегда σ (сигма)-связь. Сигма-связи образуются при перекрывании орбиталей вдоль линии, соединяющей центры атомов (рис. 2.4).

Если связь двух атомов осуществляется более чем одной парой электронов, то такая связь называется *кратной*.

Кратная связь (двойная или тройная) состоит из одной σ -связи и одной или двух π -связей соответственно. Пи-связи образуются при перекрывании p - и d -электронных облаков по обе стороны (выше и ниже) от линии, соединяющей атомы (рис. 2.4). При образовании π -связей электронные облака перекрываются в меньшей степени, чем в случае σ -связей. Поэтому π -связи, как правило, менее прочны, чем σ -связи, образованные теми же атомными орбиталями.

Кратные связи обозначаются посредством двух или трех чёрточек (электронных пар), связывающих два атома. Так, двойная связь в молекуле AB обозначается $\text{A}=\text{B}$, а тройная связь между атомами в той же молекуле – $\text{A}\equiv\text{B}$. Примерами молекул с кратными связями могут служить молекулы кислорода и азота. В молекуле кислорода

одна пара неспаренных $2p$ -электронов каждого из атомов образует σ -связь, а вторая пара – π -связь.

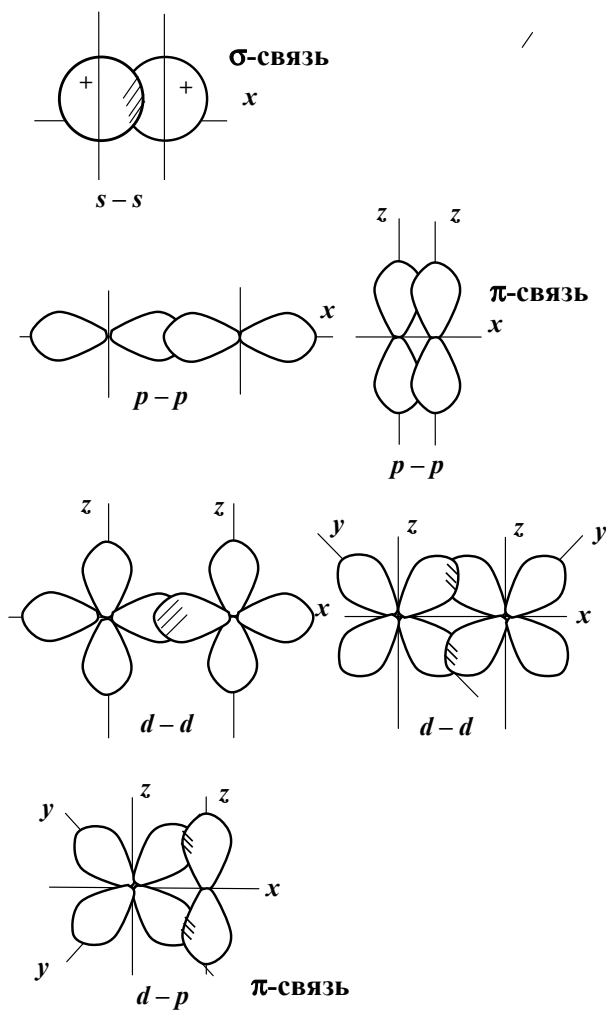
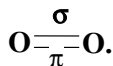


Рис. 2.4. Схема перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей

В итоге образуется двойная связь между атомами в молекуле:



На рисунке 2.5 показано расположение в пространстве наполовину заполненных $2p$ -орбиталей в двух атомах азота. Без учета перекрывания электронных орбиталей молекула азота может быть представлена так:

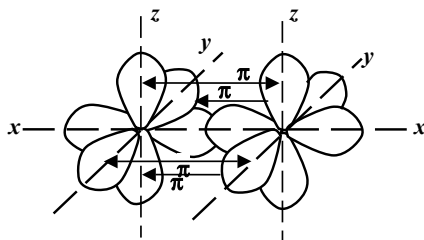
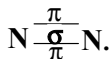


Рис. 2.5. Перекрывание атомных орбиталей в молекуле N_2

С увеличением кратности связи энергия связи возрастает, а длина связи, напротив, уменьшается.

В таблице 2.2 приведены данные, показывающие зависимость между этими параметрами химической связи.

Таблица 2.2

Взаимосвязь между параметрами химической связи

Характеристика связи	Характер связи		
	C – C (в этане)	C = C (в этилене)	C ≡ C (в ацетилене)
Кратность	одинарная	двойная	тройная
Энергия, кДж/моль	263	422	535
Длина, нм	0,154	0,134	0,120

Из таблицы 2.2 следует, что с увеличением кратности связи C–C уменьшается её длина и возрастает энергия связи. На основании

ранее проведенного анализа характеристик химической связи такая зависимость между ними представляется вполне естественной.

Электроотрицательность

При образовании связи электронная пара может смещаться к одному или другому из соединившихся атомов.

Электроотрицательностью (ЭО) называют количественную характеристику способности атомов в молекуле притягивать к себе общую электронную пару.

Первое теоретическое обоснование понятия «электроотрицательность» было предложено Р. Малликоном. На основании очевидного положения о том, что, способность атома в молекуле притягивать к себе электронный заряд зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону, Р. Малликен ввёл представление об электроотрицательности атома А как о средней величине между энергией ионизации атома А и его сродством к электрону:

$$\text{ЭО}_A = 1/2(E_{\text{и}} + E_{\text{сз}}), \quad (2.1)$$

где $E_{\text{и}}$, $E_{\text{сз}}$ – энергия ионизации атома и его энергия сродства к электрону соответственно.

В настоящее время существует несколько различных методов для определения электроотрицательностей и, пожалуй, самым распространённым из них является метод Л. Полинга, который воплотился в так называемую шкалу относительных отрицательностей по Полингу.

В методе Л. Полинга электроотрицательность атома лития условно принята за единицу и по отношению к литию вычислена электроотрицательность других атомов. Рассчитанные таким образом атомные электроотрицательности являются *относительными безразмерными величинами*. Шкала относительных электроотрицательностей (ОЭО) атомов по Полингу (рис. 2.5) охватывает значения от 0,7 для Cs до 4,0 для фтора. Фтор – самый электроотрицательный элемент, за ним следует кислород (3,5) и далее азот и хлор (3,0). Щелочные и щелочноземельные металлы имеют наименьшие значения ОЭО, находящиеся в интервале 0,8–1,0, а галогены – наибольшие значения, лежащие в интервале 2,6–4,0.

Как и другие свойства атомов элементов, электроотрицательность изменяется периодически: в горизонтальных рядах (в периодах)

ОЭО увеличивается, в вертикальных рядах (в группах) – уменьшается.

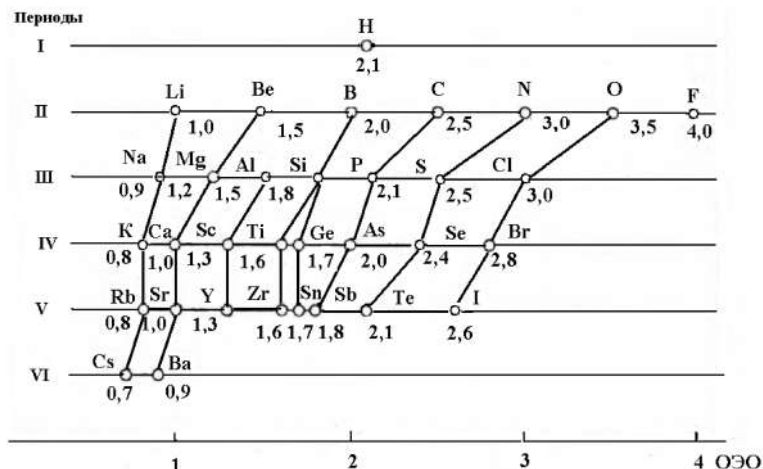


Рис. 2.6. Относительная электроотрицательность атомов элементов (по Полингу)

Строго говоря, атому нельзя приписать постоянную электроотрицательность. ЭО атома зависит от различных факторов, в частности от валентности атома, степени окисления, природы частиц, составляющих окружение атома в молекулярной системе, и от некоторых других. Но, несмотря на эти сложности в интерпретации электроотрицательности, она является необходимой для качественного описания характеристик химической связи, в частности полярности, энергии, степени ионности и др.

2.3.2. Полярность химической связи

Полярность связи обуславливается смещением связующей электронной пары к более электроотрицательному атому. В результате чего образуется **диполь**. Диполь – это совокупность противоположных по знаку и одинаковых по величине зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга, называемом длиной диполя l (рис. 2.7).

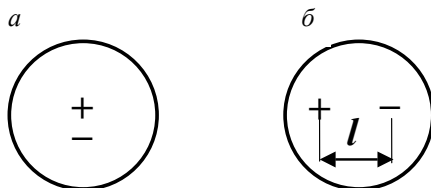


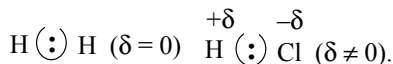
Рис. 2.7. Распределение зарядов в молекулах:
a – неполярной; *б* – полярной.

Из рисунка 2.7 видно, что в неполярной молекуле центры распределения положительного и отрицательного электричества совпадают. В полярной молекуле электрические заряды рассредоточены в пространстве, в результате чего возникают положительный и отрицательный полюсы.

Примером неполярной молекулы может служить молекула водорода, полярной – молекула хлороводорода.

В первом случае молекула образована двумя атомами с одинаковыми значениями электроотрицательности. Во втором – двумя атомами (H и Cl) с различными значениями ЭО (см. рис. 1.5).

Поэтому в молекуле H_2 связующая электронная пара не смещена в сторону какого-либо из атомов, а в молекуле HCl связующая пара смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора. В результате в молекуле водорода никакой из атомов не приобретает отрицательный или положительный заряд δ . В молекуле хлороводорода на атоме водорода возникает положительный заряд δ , а на атоме хлора – отрицательный заряд δ . Сказанное можно проиллюстрировать таким образом:



Заряд δ , приобретаемый одним из атомов, называется **эффективным**. Выраженный в процентах, он именуется **степенью полярности связи P** . Степень полярности можно определить экспериментально или вычислить расчетным методом.

Формула для вычисления степени полярности связи имеет вид:

$$P = 16(X_A - X_B) + 3,5(X_A - X_B)^2, \quad (2.2)$$

где X_A и X_B – относительные электроотрицательности атомов, входящих в состав молекулы, при этом $X_A > X_B$.

Применительно к молекуле хлороводорода, подставляя значения ОЭО атомов водорода и хлора из рисунка 2.5, получаем

$$\begin{aligned} P &= 16(3,0 - 2,1) + 3,5(3,0 - 2,1)^2 = \\ &= 16 \cdot 0,9 + 3,0 \cdot 0,81 = 14,4 + 2,8 = 17,2\%. \end{aligned}$$

Полученное значение степени полярности связи в молекуле HCl означает, что на атоме водорода эффективный положительный заряд δ составляет 0,17 от заряда электрона, а на атоме хлора имеется такой же по величине отрицательный заряд δ . То есть $\delta(H) = +0,17e$ и $\delta(Cl) = -0,17e$, где e – заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Чаще полярность связи характеризуют **дипольным моментом связи** μ , который представляет собой произведение заряда δ на расстояние между зарядами l , т. е.

$$\mu = \delta \cdot l. \quad (2.3)$$

Дипольный момент выражают в кулон-метрах (Кл · м). Если, например, отрицательный заряд, равный заряду электрона, и такой же положительный заряд находятся на расстоянии 0,1 нм, то дипольный момент равен $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29}$ Кл · м.

Величину $3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл · м называют единицей Дебая и обозначают буквой Д. Так, рассчитанный для примера дипольный момент $1,6 \cdot 10^{-29}$ Кл · м равен 4,8 Д.

Известно, что дипольный момент молекулы HCl равен $3,44 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1,04 Д), а межъядерное расстояние составляет 0,127 нм. Если бы заряд на атоме водорода был +1, а на атоме хлора –1, то дипольный момент молекулы хлороводорода составлял бы

$$1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,27 \cdot 10^{-10} = 2,03 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}, \text{ или } 6,1 \text{ Д}.$$

Отсюда следует, что на атоме водорода имеется положительный заряд, а на атоме хлора – такой же по величине отрицательный заряд, равный $\frac{1,04}{6,1} = 0,17$ от заряда электрона.

Видно, что эти данные по вычислению зарядов на атомах H и Cl в молекуле хлороводорода полностью согласуются с результатами, полученными с использованием эмпирической формулы, учитывающей относительные электроотрицательности атомов (см. уравнение (2.2)).

Это обстоятельство становится понятным, если принять во внимание, что дипольный момент связи обуславливается величиной заряда, который, в свою очередь, зависит от значений относительной электроотрицательности атомов, входящих в состав молекулы.

Если молекула состоит из двух атомов, то дипольный момент связи можно отождествлять с дипольным моментом молекулы. Дипольный момент является векторной величиной, его направление условно принято изображать стрелкой от положительного к отрицательному полюсу диполя.

Для многоатомных молекул следует различать понятия о дипольных моментах отдельных связей и молекулы в целом. Дипольный момент многоатомной частицы (молекулы) равен векторной сумме всех дипольных моментов химических связей, в соответствии с правилами сложения векторов он будет зависеть от направленности химических связей, т. е. от геометрии многоатомной частицы. В частном случае дипольный момент молекулы может быть равен нулю, несмотря на полярность отдельных связей в молекуле (см. п. 2.3.6).

От значений дипольного момента связи и дипольного момента молекулы зависят физико-химические свойства (температуры плавления и кипения, растворимость) и реакционная способность молекул и образуемых ими простых и сложных веществ. Более подробно о дипольных моментах молекул и их полярности см. в п. 2.3.6.

2.3.3. Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования связи. Максимальная валентность

В методе валентных связей различают обменный и донорно-акцепторный механизмы образования химической связи.

Обменный механизм. К обменному механизму относят случаи, когда в образовании электронной пары от каждого атома участвует по одному электрону. В молекуле Li_2 (в состоянии пара) связи образуются за счет неспаренных s -электронов атомов (рис. 2.8). Таков же механизм образования связи в молекулах H_2 и Na_2 . В молекуле F_2 химические связи формируются за счет неспаренных p -электронов свя-

зующих атомов. На рисунке 2.9 знаки «+» и «-» на различных частях орбиталей относятся к знакам соответствующих волновых функций. Взаимодействовать, т. е. перекрываться, могут только те части p -орбиталей, которые имеют одинаковые знаки. На этом рисунке s -орбитали в пространственном изображении не приводятся. По такому же принципу, как в молекуле F_2 , образуются σ -связи в частицах Cl_2 , Br_2 , O_2 . В молекуле фтороводорода HF связи образуются посредством перекрывания s -орбитали водорода и p -орбитали фтора (рис. 2.10). Образование молекул HCl , HI происходит таким же образом, как и молекулы HF .

На рисунках 2.9 и 2.10 заштрихованы p -орбитали атомов фтора, полностью заполненные электронами. Эти орбитали не принимают участия в образовании химической связи.

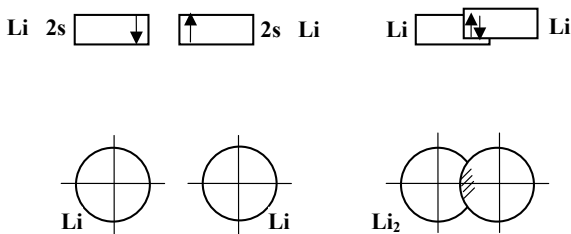


Рис. 2.8. Образование молекулы Li_2

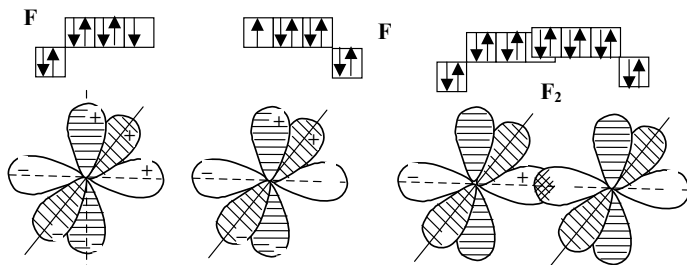


Рис. 2.9. Образование молекулы F_2

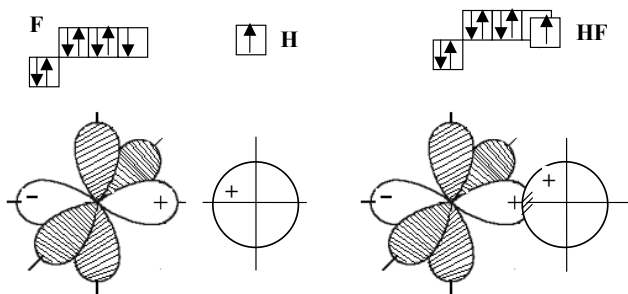


Рис. 2.10. Образование молекулы HF

Особенностью образования соединений по обменному механизму является **насыщаемость**. Понятие насыщенности означает, что если атом имеет некоторое количество неспаренных электронов в нормальном или возбужденном состоянии, то все они участвуют в образовании химической связи. Атом азота (с. 53) имеет 3 неспаренных электрона, а водород – 1. Принцип насыщенности указывает на то, что устойчивым соединением должно быть NH_3 , а не NH_2 , NH или NH_4 . Однако существуют молекулы, содержащие нечетное количество электронов, например NO , NO_2 , ClO_2 . Все они характеризуются повышенной реакционной способностью.

На отдельных стадиях химических реакций могут образоваться и валентно ненасыщенные группы, которые называются радикалами, например H , NH_2 , O , CH_3 . Реакционная способность радикалов очень высока, и поэтому время их существования мало.

Донорно-акцепторный механизм. Известно, что валентно насыщенные соединения аммиак NH_3 и трифторид бора BF_3 реагируют друг с другом по реакции $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 = \text{H}_3\text{NBF}_3 + 171 \text{ кДж/моль}$. Рассмотрим механизм H_3NBF_3 . На рисунке 2.11а показаны орбитали бора, заселенные своими электронами и электронами фтора (последние изображены пересекающимися границы ячеек). Необходимо отметить, что из четырех орбиталей бора три заселены, а одна остается

вакантной. В молекуле аммиака (рис. 2.11б) заселены все четыре орбитали азота, из них три – по обменному механизму электронами азота и водорода, а одна содержит электронную пару, оба электрона которой принадлежат азоту. Такая электронная пара называется **неподеленной электронной парой**. Образование соединения H_3NBF_3 происходит за счет того, что неподеленная электронная пара аммиака занимает вакантную орбиталь фторида бора (рис. 2.11в). При этом уменьшается потенциальная энергия и выделяется эквивалентное количество тепла. Подобный механизм образования связи носит название **донорно-акцепторного механизма**. **Донором** называется тот атом, который отдает свою электронную пару для образования связи – в данном случае атом азота. Атом, который, предоставляя вакантную орбиталь, принимает электронную пару, называется **акцептором** – в нашем случае атом бора.

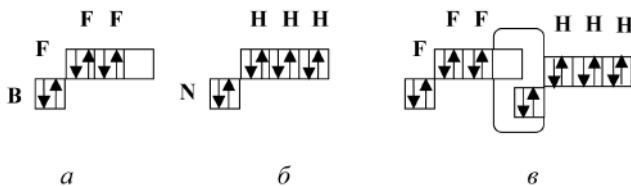


Рис. 2.11. Образование молекулы H_3NBF_3

Большую роль донорно-акцепторный механизм играет при образовании **комплексных соединений**. В комплексных соединениях акцептором чаще всего выступает ион металла, имеющий вакантные орбитали (например, Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Zn^{2+} и др.). Иногда в качестве акцепторов выступают и неметаллы. Например, бор в соединении HBF_4 или кремний в соединении H_2SiF_6 .

Донорами электронов могут быть молекулы, имеющие неподеленные электронные пары, например NH_3 , H_2O , или отрицательно заряженные ионы, например F^- , Cl^- , I^- , CN^- , SO_3^{2-} .

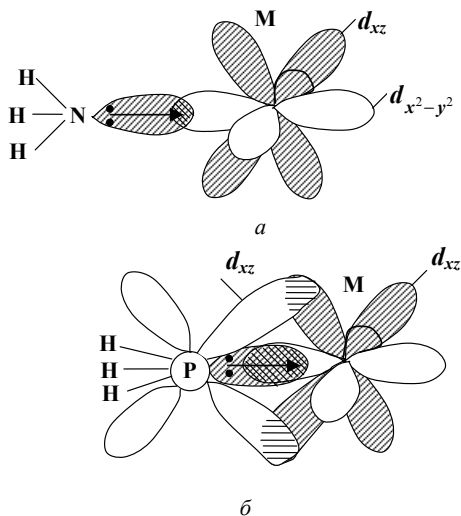


Рис. 2.12. Образование связи аммиака и фосфина с металлом

Дативный механизм образования связи. Элемент, имеющий в валентном слое электронные пары и вакантные орбитали, может одновременно быть и донором, и акцептором электронных пар. Допустим, что атом металла имеет вакантную $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь и заполненную d_{xz} -орбиталь. При взаимодействии атома металла с молекулой аммиака электронная пара аммиака внедряется в вакантную $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь металла (рис. 2.12а). Между атомами азота и металла образуется одинарная связь. В молекуле фосфина PH_3 атом фосфора, наряду с неподеленной электронной парой, имеет вакантные d -орбитали. С тем же металлом, кроме обычной донорно-акцепторной связи фосфор \rightarrow металл, образуется вторая связь металл \rightarrow фосфор (рис. 2.12б) за счет смещения электронного облака с d_{xz} -орбитали металла на аналогичную вакантную орбиталь атома фосфора. Последняя связь, являясь разновидностью донорно-акцепторной, часто называется **дативной π -связью**. Дативные связи могут быть образованы и за счет p -орбиталей. Однако d -орбитали вследствие благоприятной пространственной направленности обеспечивают лучшее перекрывание орбиталей и, следовательно, образование более прочных связей.

Максимальная валентность. Во введении было дано определение понятию «валентность». Надо отметить, что это понятие является сложным и оно изменялось по мере становления и развития химической науки. Вначале под валентностью понимали частное от деления молярной массы на эквивалентную массу. Затем валентностью называли число отданных или присоединенных электронов (положительная и отрицательная валентность). В настоящее время величина валентности определяется или числом образованных связей (метод валентных связей), или разностью количеств электронных пар на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях (метод молекулярных орбиталей, см. п. 2.4).

За счет донорно-акцепторного механизма увеличиваются валентные возможности атомов. В соединениях NH_3 и BF_3 азот и бор трехвалентны, в соединении H_3NBF_3 азот и бор четырехвалентны. Таким образом, валентность атомов зависит не только от количества неспаренных электронов, но и от наличия вакантных орбиталей и неподеленных электронных пар. Вакантные орбитали могут значительно увеличивать валентность атома, например с двухвалентного состояния в FeF_2 до шестивалентного в K_2FeF_6 .

За счет внешних s - и p -орбиталей атомы не могут быть более чем четырехвалентны. Валентность выше четырех может проявляться только при участии d - и f -орбиталей. Следовательно, возникновение устойчивого валентного состояния атома выше, чем четыре, можно ожидать только для элементов, начиная с III периода Периодической системы.

Особенно большие возможности для проявления различных валентностей имеются у переходных элементов. Близость по энергиям ns -, np - и $(n-1)d$ -орбиталей делает принципиально возможным участие всех девяти орбиталей (sp^3d^5) в образовании химических связей. Так, в соединении ReO_3F рений семивалентен, а рутений в соединении RuO_4 восьмивалентен. Атом рутения имеет восемь валентных электронов (d^7s). Если считать, что он образует восемь ковалентных связей с четырьмя атомами кислорода, то у него остается еще одна свободная орбиталь. Это означает, что за счет свободной орбитали рутений в соединении RuO_4 может быть акцептором неподеленной электронной пары. Действительно, существует соединение $\text{RuO}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, в котором рутений девятивалентен. В этом случае атом рутения окружен оболочкой из 18 валентных электронов.

В целом, максимальная валентность атома определяется количеством имеющихся у него *s*-, *p*- и *d*-электронных орбиталей. Но реализуется она далеко не всегда.

2.3.4. Направленность связей и гибридизация атомных орбиталей

Как указывалось в п. 2.3, важной характеристикой молекулы, состоящей более чем из двух атомов, является **направленность химических связей**, от которой зависит геометрическая форма частицы и, как следствие, её физико-химические свойства.

Направленность связей определяется, во-первых, формой электронных орбиталей, участвующих в образовании связей. Действительно, поскольку электронные облака (кроме *s*-облака) направлены в пространстве, то и химические связи, образуемые с их участием, пространственно направлены. Во-вторых, направленность химических связей обусловлена так называемой **гибридизацией** атомных орбиталей, в результате которой формируются одинаковые по форме и энергии **гибридные орбитали**, определенным образом направленные по отношению друг к другу. Рассмотрим оба фактора, влияющие на направленность связей.

Поскольку гантелевидные *p*-орбитали расположены взаимно перпендикулярно, то угол между связями, образуемыми *p*-орбиталями атома кислорода в молекуле воды, должен быть 90° (рис. 2.13).

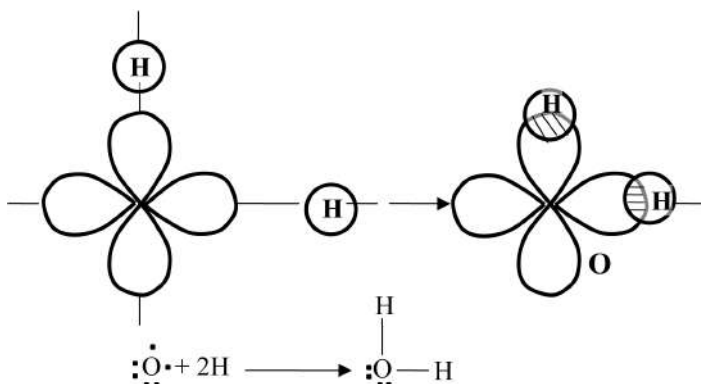


Рис. 2.13. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекулы H_2O

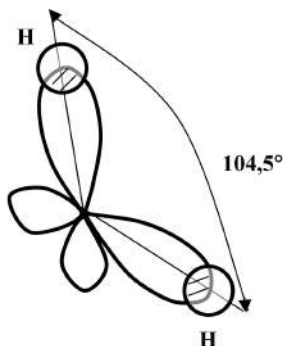


Рис. 2.14. Увеличение угла между связями

В действительности же, как показывают экспериментальные данные, угол между связями О–Н в молекуле воды равен $104,5^\circ$. Увеличение угла между связями (рис. 2.14) объясняется расталкиванием эффективных положительных зарядов атомов водорода. Наличие избытка положительного электричества на атомах водорода является следствием смещения связующей электронной пары в сторону более электроотрицательного кислорода.

Гибридизация атомных орбиталей

Некоторые элементы, такие как Be, B, C, Mg, Al, Si, в возбужденных состояниях содержат неспаренные электроны как на s -, так и на p -орбиталях (см. табл. 2.1). Возбужденный атом Be^* , например, имеет электронную структуру $2s^1 2p^1$, возбужденный атом $\text{B}^* - 2s^1 2p^2$, возбужденный атом $\text{C}^* - 2s^1 2p^3$. Поэтому можно было бы предположить, что в молекулах BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 имеются неравноценные связи. Связи p -орбиталей центрального атома должны быть более прочными, чем связи s -орбиталей, так как p -орбитали имеют более благоприятную для этого форму. Однако опыт показывает, что в молекулах все связи равноценны, даже если в образовании их участвуют различные валентные орбитали (s -, p -, d -) центрального атома. Слейтер и Полинг объяснили это явление тем, что орбитали различной симметрии, несильно отличающиеся по энергиям, образуют **гибридные орбитали**. Число гибридных орбиталей равно числу орбиталей, участвующих в гибридизации. Гибридные орбитали более вытянуты в направлении образования химических связей и поэтому обуславливают лучшее перекрывание электронных облаков. На рисунке 2.15 показан вид гибридной орбитали, образовавшейся из s - и p -орбиталей. Гибридная орбиталь имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую.

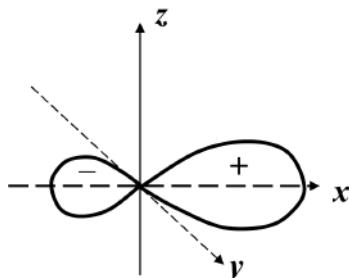


Рис. 2.15. Форма sp -гибридной орбитали

Следовательно, химическая связь, образуемая с участием электрона гибридной орбитали, должна быть более прочной, чем за счет участия электронов отдельных s - и p -орбиталей. Гибридное электронное облако описывается смешанной волновой функцией ψ_{sp} , состоящей из волновых функций электронов, участвующих в гибридизации.

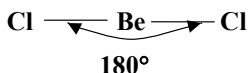
Например, для sp -гибридизации

$$\psi_{sp} = a\psi_s + b\psi_{px},$$

где коэффициенты a и b отражают долю s - и p -орбиталей в образовании гибридного облака.

Характер гибридизации валентных орбиталей центрального атома и их пространственное расположение определяют пространственную конфигурацию молекул и комплексных ионов. Так, при комбинации одной s - и одной p -орбиталей возникают две sp -гибридные орбитали, расположенные симметрично под углом 180° (рис. 2.16а).

Отсюда и связи, образуемые с участием электронов этих орбиталей, также располагаются под углом 180° . Например, у атома бериллия sp -гибридизация орбиталей проявляется в молекуле BeCl_2 , которая вследствие этого имеет линейную форму:



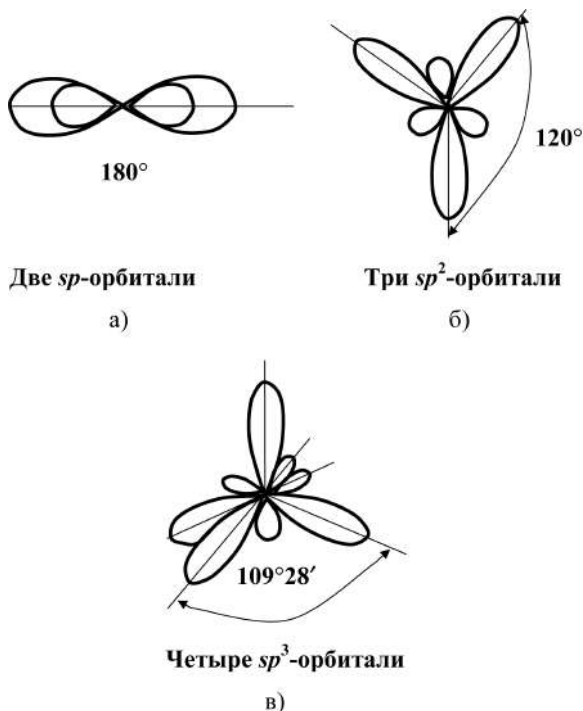
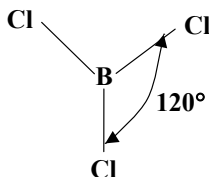
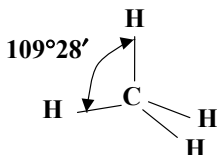


Рис. 2.16. Гибридизация валентных орбиталей

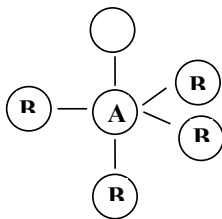
Комбинация трех орбиталей – одной s - и двух p -типа – приводит к образованию трех sp^2 -гибридных орбиталей, расположенных под углом 120° (рис. 2.16б). Под таким же углом располагаются и связи, образованные с участием электронов этих орбиталей. Например, вследствие sp^2 -гибридизации орбиталей атома бора молекула BCl_3 имеет форму плоского треугольника:



Комбинация четырех орбиталей – одной s - и трех p -типа – приводит к sp^3 -гибридизации, при которой четыре гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра (рис. 2.16в). Тетраэдрическое расположение связей и форма тетраэдра характерны для многих соединений четырехвалентного углерода, например для CH_4 :



Вследствие sp^3 -гибридизации орбиталей атомов азота и бора аналогичную геометрическую конфигурацию имеют ионы NH_4^+ , BH_4^- . Кроме рассмотренных, возможны и другие типы гибридизации валентных орбиталей и отвечающие им типы пространственной конфигурации молекул. Комбинация одной s -, трех p - и одной d -орбиталей приводит к sp^3d -гибридизации. Это соответствует пространственной ориентации пяти sp^3d -гибридных орбиталей к вершинам тригональной бипирамиды:



В случае sp^3d^2 -гибридизации шесть sp^3d^2 -гибридных орбиталей ориентируются к вершинам октаэдра. На рисунке 2.17 показано, как реализуется этот тип гибридизации в молекуле шестифтористой серы. Атомы фтора образуют в пространстве правильный октаэдр (восьмигранник).

Рассмотренная выше теория гибридизации орбиталей центрального атома применима к большому количеству молекул и ионов.

В таблице 2.3 приведены различные формы молекул и ионов, образованными чистыми (не участвующими в гибридизации) и гибридными орбиталями.

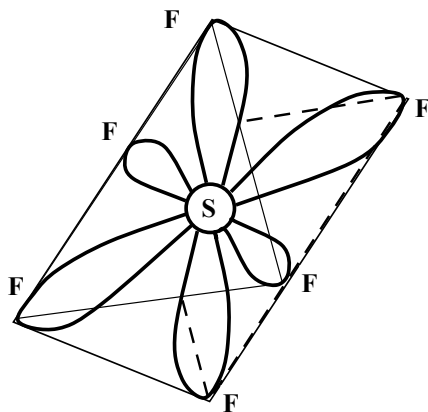


Рис. 2.17. sp^3d^2 -гибридные орбитали в молекуле SF_6

Таблица 2.3

Пространственные конфигурации молекул и ионов

Тип молекулы или иона	Валентные орбитали центрального атома	Пространственная конфигурация	Примеры молекул и ионов
AB_2	p^2 (чистые) sp (гибридные)	Угловая Линейная	H_2S $BeCl_2$, CO_2
AB_3	p^3 (чистые) sp^2 (гибридные)	Пирамидальная Треугольная	PH_3 BF_3 , CO_3^{2-}
AB_4	sp^3 (гибридные) dsp^2 (гибридные)	Тетраэдрическая Квадратная	CH_4 , BF_4^- $[PdCl_4]^{2-}$ $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
AB_5	sp^3d (гибридные)	Бипирамидальная	PCl_5
AB_6	sp^3d^2 (гибридные)	Октаэдрическая	SF_6 , PF_6^-
AB_6	d^2sp^3 (гибридные)	Кубическая	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
AB_8	sp^3d^4 (гибридные)	Кубическая	PbF_8^{4-}

Однако для ряда молекул и ионов, особенно имеющих несимметричное строение, рассмотренных общих представлений о гибридизации оказывается недостаточно. Гиллеспи предложил такую модель молекулы или иона, в которой и связывающие, и неподеленные электронные пары центрального атома располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга, чтобы их отталкивание было минимальным. По существу, такая модель исходит из полной гибридизации всех электронных пар атома.

В молекуле аммиака на валентном уровне имеются четыре электронные пары – три пары, связывающие атомы водорода с атомом азота, и одна неподеленная (несвязывающая) пара атома азота:



С точки зрения Гиллеспи²⁷, все четыре электронные пары участвуют в гибридизации: в этом случае имеет место sp^3 -гибридизация. В молекуле аммиака угол HNH равен $107,3^\circ$, он гораздо ближе к углу в тетраэдре, равному $109,5^\circ$, чем к углу между p -орбиталями, равному 90° (рис. 2.18a).

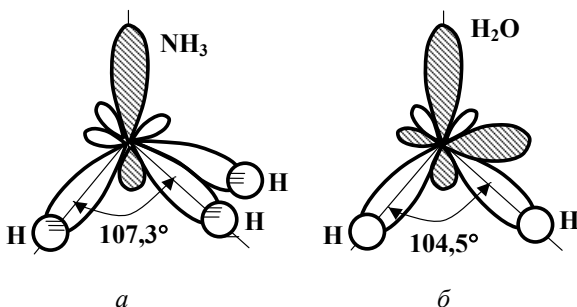
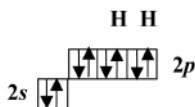


Рис. 2.18. Перекрытие орбиталей в молекулах NH_3 , H_2O

²⁷ Гиллеспи Рональд Джеймс (род. 1924 г.) – канадский физикохимик, член Канадского королевского общества. Важнейшие работы посвящены химии неводных растворов, химии фтора и рамановской спектроскопии. Совместно с Р. Найхолмом разработал систему правил для рассмотрения и предсказания геометрической конфигурации молекул, известную как модель отталкивания электронных пар.

В теории полной гибридизации считается, что неподеленная электронная пара оказывает большее отталкивающее действие, чем связывающая. В пользу этого можно привести два соображения: 1) связывающая электронная пара дальше оттянута от ядра центрального атома; 2) неподеленная электронная пара занимает большее пространство, расширяя орбиталь. Действие неподеленной электронной пары обуславливает уменьшение валентного угла в молекуле аммиака от $109,5$ до $107,3^\circ$. Аналогично в молекуле H_2O несколько искаженный тетраэдр образуется двумя связывающими и двумя неподеленными (несвязывающими) электронными парами атома кислорода:

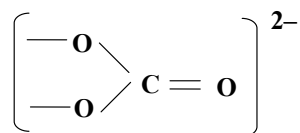


Угол между валентными связями OH равен $104,5^\circ$ (рис. 2.18б). На рисунке 2.18 заштрихованы орбитали, не принимающие участия в образовании связи.

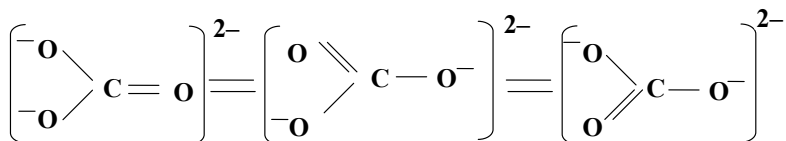
2.3.5. Молекулы с кратными связями. Нелокализованная π -связь

До сих пор мы рассматривали главным образом молекулы с одинарными связями, т. е. молекулы с одним лишь σ -связыванием. Однако наиболее часто встречаются молекулы и комплексные ионы, средняя кратность (порядок) связи в которых больше единицы. Повышение кратности связи обусловлено образованием наряду с σ -связью π -связей (см. п. 2.3.1). Например, в молекуле N_2 , имеющей тройную связь $:\text{N} \equiv \text{N}:$ одна из связей σ -типа, две другие – π -типа, отвечающие $p\pi$ – $p\pi$ -перекрыванию (рис. 2.5). В линейной молекуле CO_2 каждый из атомов кислорода объединяется с атомом углерода одной σ - и одной π -связью ($p\pi$ – $p\pi$ -типа): $\text{O} = \text{C} = \text{O}$. Повышение кратности связи приводит к упрочнению межатомной связи и уменьшению межъядерного расстояния (длины связи). Так, энергия связи в молекуле F_2 ($:\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{F}}:$) составляет 151 кДж/моль, в молекуле O_2 – 494 кДж/моль, энергия связи в молекуле N_2 равна 940 кДж/моль. Длина связи в этих частицах равна $0,142$, $0,121$ и $0,110$ нм соответственно.

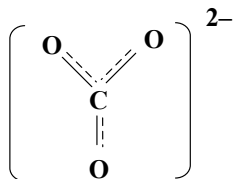
Карбонат-ион CO_3^{2-} имеет плоское треугольное строение. Атом углерода за счет электронов sp^2 -гибридных орбиталей образует три σ -связи, лежащие в плоскости под углом 120° . Четвертый электрон углерода образует π -связь. Валентное насыщение одного атома кислорода достигается за счет образования π -связи, двух других – за счет присоединения электрона:



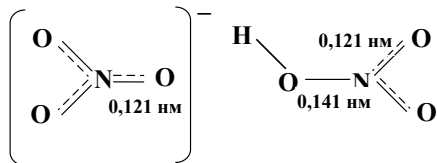
Недостатком такого изображения является локализация π -связи и обусловленная этим кажущаяся неравноценность связей С–О, что противоречит эксперименту. Поэтому строение аниона CO_3^{2-} в методе валентных связей изображается не одной схемой, а набором из трех равноценных:



Для отображения равноценности всех связей можно предположить делокализацию π -связи (π -электронного облака) и отрицательного заряда на все атомы кислорода. Тогда можно обойтись одной схемой с изображением делокализованного π -электронного облака в виде пунктира:



Вследствие делокализации π -электронного облака порядок связи C — O составляет примерно $1\frac{1}{3}$. Длина связи l_{CO} в ионе CO_3^{2-} равна 0,129 нм и является промежуточной между длиной одинарной $l_{CO} = 0,143$ нм и двойной $l_{C=O} = 0,122$ нм. Рассуждая таким же образом, можно показать, что в нитратном анионе NO_3^- вследствие делокализации зарядов и π -связи все три атома кислорода равноценны, $l_{NO} = 0,121$ нм. В молекуле же HNO_3 одна из связей NO одинарная — $l_{NO} = 0,141$ нм, две другие близки к двойным — $l_{NO} = 0,121$ нм



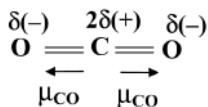
2.3.6. Основные характеристики молекул

В п. 2.3.2 указывалось, что химическая связь, в которой электронная пара смещена к более электроотрицательному атому, называется *полярной связью*. Так, в молекуле хлорида водорода HCl связующее электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома хлора, поэтому на атоме водорода возникает положительный эффективный заряд δ , на атоме хлора — такой же по абсолютной величине отрицательный заряд.

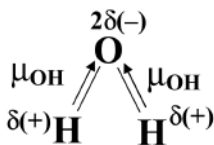
В молекулах, образованных одинаковыми атомами, электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам и связи становятся неполярными. Неполярные связи осуществляются в молекулах H_2 , N_2 , Cl_2 , O_2 и т. д. Такие молекулы называются *неполярными*.

Таким образом, по степени смещения (поляризации) связующего электронного облака связь может быть неполярной, полярной и ионной. Неполярная и ионная связи представляют собой крайние случаи полярной связи. По сравнению с последней они встречаются значительно реже. Как уже отмечалось ранее, полярность химической связи характеризуется дипольным моментом μ . Значения дипольного момента ковалентных молекул лежат в пределах 0–4 Д, ионных 4–11 Д. Дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму дипольных моментов всех связей и неподеленных электронов.

ных пар в молекуле. Результат сложения зависит от структуры молекулы. Например, молекула CO_2 за счет sp -гибридизации орбиталей атома углерода имеет симметричное линейное строение:



Оба дипольных момента связей $\text{O}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ равны по величине, но противоположны по направлению. Поэтому, хотя связи $\text{C}=\text{O}$ и имеют сильно выраженный полярный характер, вследствие взаимной компенсации их дипольных моментов молекула CO_2 в целом неполярна ($\mu = 0$). По этой же причине неполярны симметричные тетраэдрические молекулы CH_4 , CCl_4 , октаэдрическая молекула SF_6 и др. Наоборот, в угловой молекуле H_2O полярные связи $\text{O}-\text{H}$ располагаются под углом $104,5^\circ$ (см. рис. 2.18б). Поэтому их моменты взаимно не компенсируются и молекула оказывается полярной ($\mu = 1,84$ Д):



Большой вклад в величину дипольного момента вносит неподеленная электронная пара. Это можно показать сравнением величин μ для NH_3 и NF_3 . Структура этих молекул аналогична. Связь $\text{N}-\text{F}$ более полярна, чем связь $\text{N}-\text{H}$ (в соответствии со шкалой электроотрицательности Полинга $X_{\text{N}} = 3,0$, $X_{\text{H}} = 2,1$, $X_{\text{F}} = 4,0$). Принимая это во внимание, можно было бы ожидать, что μ_{NF_3} больше μ_{NH_3} . Однако в действительности наблюдается обратное: $\mu_{\text{NH}_3} = 1,46$ Д, а $\mu_{\text{NF}_3} = 0,22$ Д. Данный факт объясняется тем, что направление дипольного момента связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{F}$ различное: в первом случае атом азота заряжен отрицательно, во втором – положительно. В молекуле NH_3 суммарный момент связей и момент неподеленной пары

имеют одинаковое направление, они складываются; в NF_3 направление этих моментов противоположное и они вычитаются. Вследствие этого молекула NF_3 имеет небольшой дипольный момент (рис. 2.19).

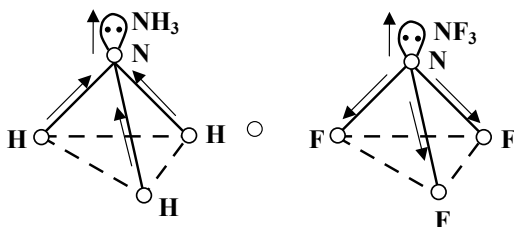


Рис. 2.19. Сложение дипольных моментов в молекулах NH_3 и NF_3

В таблице 2.4 приведены дипольные моменты отдельных связей и соответствующих им молекул.

Таблица 2.4

Дипольные моменты некоторых связей и молекул

Связь	Дипольный момент связи Д	Молекула	Дипольный момент молекулы Д
H-H	0	H ₂	0
Cl-Cl	0	Cl ₂	0
C-H	0,3	CH ₄	0
C-Cl	2,05	CCl ₄	0
C-O	2,5	CO ₂	0
H-Cl	1,04	HCl	1,04
H-F	2,1	HF	2,1
H-O	1,51	H ₂ O	1,84
H-N	1,31	NH ₃	1,46
H-S	0,68	H ₂ S	0,93
N-F	1,25	NF ₃	0,22

Степень окисления элементов. Пользуясь величинами электроотрицательности элементов, учитывая знак эффективного заряда δ на атомах в молекуле, можно дать количественную оценку состояния атома в соединении в виде так называемой степени или состояния окисления. Под степенью окисления понимают заряд атома элемента

в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Принято указывать степень окисления арабской цифрой сверху символа элемента со знаком «+» или «-» перед цифрой (например, Cl^{+7})²⁸. Когда есть основание считать, что в кристаллах или в растворе действительно существуют ионы, то для обозначения их заряда знак «+» или «-» ставят после цифры (заряды $1+$ и $1-$ обозначают просто знаками «+» или «-»), например, Ca^{2+} , Na^{+} и т. д.

В простейших ковалентных соединениях значение положительной степени окисления соответствует числу оттянутых от атома связывающих электронных пар, а величина отрицательной степени окисления – числом присоединенных электронных пар. Например, в молекуле HBr бром и водород одновалентны; степень окисления более электроотрицательного бора (2,8) принимается равной -1 , а менее электроотрицательного водорода (2,1) – $+1$. В молекулах аммиака NH_3 и трифторида азота NF_3 азот образует три связи, т. е. трехвалентен. В соответствии же с различием в электроотрицательностях азота, водорода и фтора азоту в NH_3 приписывается отрицательная степень окисления -3 , а в NF_3 – положительная степень окисления $+3$. Использование понятия степени окисления для характеристики состояния элемента в большинстве соединений чисто условно и не отвечает действительному характеру и степени поляризации атомов. Так, и в HCl , и в NaCl степень окисления хлора принимается равной -1 , тогда как в действительности эффективный заряд хлора в этих соединениях различен и равен соответственно $-0,17$ и $-0,85$. И в подавляющем большинстве других соединений эффективный заряд на атоме не совпадает со степенью окисления, которую этому атому приписывают. Ещё один пример. В оксиде алюминия $\delta(\text{Al}) = +1,8$; $\delta(\text{O}) = -1,0$, хотя степень окисления алюминия принимается равной $+3$, а степень кислорода считается равной -2 .

Во многих случаях степень окисления не равна и валентности данного элемента. Например, для углерода в метане CH_4 , метаноле CH_3OH , формальдегиде CH_2O , муравьиной кислоте HCOOH и диоксиде углерода CO_2 степени окисления углерода составляют соответственно -4 , -2 , 0 , $+2$ и $+4$, в то время как валентность углерода во всех этих соединениях равна четырем.

²⁸ Степень окисления обозначают также римскими цифрами в скобках после символа элемента, например $\text{Mo}(\text{VI})$.

Степень окисления элемента – понятие условное, однако оно очень полезно. Значениями степеней окисления элементов пользуются при составлении формул соединений, при подборе коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций; для классификации соединений, характеристики их химической природы и свойств, для предсказания направления течения и продуктов химических реакций и т. д. Степени окисления закономерно изменяются при переходе от одного элемента к другому в Периодической системе. Высшая степень окисления элементов в группе обычно равна номеру группы; таким образом, в периодах высшая степень окисления растет. В главных подгруппах при переходе от элементов сверху вниз обычно становятся более устойчивыми низкие степени окисления, в побочных подгруппах – наоборот, более высокие.

Метод валентных связей дает теоретическое обоснование широко применяемым химиками структурным формулам. Основное достоинство его заключается в наглядности. Однако метод валентных связей в ряде случаев не в состоянии объяснить наличие парамагнетизма²⁹, например в молекуле кислорода существование молекул с дефицитом электронов. Большие трудности испытывает этот метод при объяснении энергетических характеристик молекул, их окраски и некоторых других важных экспериментальных фактов. Поэтому все большее значение приобретает метод молекулярных орбиталей, который менее нагляден, чем метод валентных связей, но зато с его помощью можно объяснить многие свойства неорганических и органических соединений.

2.4. Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей (МО) является более совершенным квантово-механическим методом рассмотрения химической связи по сравнению с методом валентных связей.

2.4.1. Сущность метода

Согласно методу молекулярных орбиталей, молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, где все электроны ато-

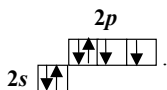
²⁹ Все вещества делятся на *парамагнитные* и *диамагнитные*. Вещество называется *парамагнитным*, если его атомы (или молекулы) обладают магнитным моментом, и *диамагнитным*, если его атомы не обладают постоянным магнитным моментом (см. п. 2.4.5).

мов участвуют в образовании молекулярных орбиталей, т. е. молекула рассматривается как единое целое.

Для некоторых молекул в образовании химической связи определенную роль играют не электронные пары, а отдельные электроны. Это наиболее отчетливо видно на примере ионизированной молекулы водорода H_2^+ , которая получается при электронной бомбардировке молекулярного водорода. Спектральные исследования показывают, что расстояние между ядрами в этой частице составляет 0,108 нм, а энергия связи равна 238 кДж/моль; таким образом, это довольно прочная молекула. Поскольку в H_2^+ имеется только один электрон, то очевидно, что в данной молекуле осуществляется одноэлектронная связь.

Во многих многоатомных частицах имеются неспаренные электроны. К таким частицам относятся свободные радикалы – частицы, содержащие неспаренные электроны и обладающие высокой реакционной способностью (см. 2.3.3). Неспаренный электрон в свободных радикалах обозначают точкой около химической формулы, например $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ или $\cdot\text{CH}_3$. Неспаренные электроны имеются также в некоторых устойчивых молекулах NO, NO_2 , ClO_2 , а также в молекуле кислорода O_2 . Последняя представляет интерес для теории химической связи.

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона:



Поэтому на основании метода валентных связей можно было бы ожидать, что при соединении двух атомов O появятся две электронные пары и неспаренных электронов в молекуле O_2 не будет. Однако исследование магнитных свойств кислорода свидетельствуют о том, что в молекуле O_2 имеются два неспаренных электрона. Использование метода молекулярных орбиталей позволило объяснить существование молекулярного иона H_2^+ и наличие двух неспаренных электронов в молекуле кислорода.

Описать молекулу по методу МО – значит определить тип её орбиталей, их энергию и выяснить характер распределения электро-

нов по орбиталям в порядке возрастания энергии, основываясь на принципе Паули и правиле Хунда.

Метод МО исходит из волновых функций отдельных электронов. По этому методу находят волновые функции 1-го, 2-го, ..., n -го электронов в молекуле $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Таким образом, считается, что каждый электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией. Каждой орбитали отвечает определенная энергия. На одной орбитали могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.

Обычно молекулярные одноэлектронные волновые функции выражают в виде линейных комбинаций волновых функций электронов в атомах, из которых образована молекула. Этот вариант метода МО сокращенно обозначают МО ЛКАО (по начальным буквам слов «линейная комбинация атомных орбиталей»).

Рассмотрим в общих чертах наиболее простой случай, когда молекулярная орбиталь является линейной комбинацией двух атомных орбиталей одинаковых атомов. Будем обозначать молекулярные орбитали буквой ψ , а атомные – φ ; атомы обозначим А и В.

Тогда $\psi = c_1\varphi_A + c_2\varphi_B$, где c_1 и c_2 – коэффициенты, указывающие на долю участия соответствующих атомных орбиталей в формировании молекулярных.

Применение вариационного метода приводит к уравнению

$$c_1^2 = c_2^2 \approx 1/2, \quad (2.4)$$

которое имеет два решения:

$$c_1 = c_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ и } c_1 = -c_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Этим значениям коэффициентов c отвечают две молекулярные волновые функции:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A + \varphi_B); \quad (2.5)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A - \varphi_B). \quad (2.6)$$

Таким образом, метод МО показывает, что при соединении двух атомов в молекулу образуются две молекулярные орбитали (им отве-

чают волновые функции ψ_1 и ψ_2). При комбинации N атомных орбиталей образуются N молекулярных орбиталей.

2.4.2. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали

Образование двух молекулярных орбиталей путем линейной комбинации (сложение и вычитание) двух атомных орбиталей можно иллюстрировать схемой, изображенной на рисунке 2.20.

Сложение АО соответствует положительному перекрыванию, их вычитание – отрицательному. При сложении атомных орбиталей образуется **двухцентровая связывающая молекулярная орбиталь** $\sigma_{\text{св}}1s$. Сложение означает, что МО характеризуется повышенной электронной плотностью в пространстве между ядрами и поэтому энергетически более выгодна, чем исходные атомные орбитали. Знак «+» на изображении МО означает, что волновая функция положительна.

При вычитании же атомных орбиталей образуется двухцентровая орбиталь с пространственным разрывом между ядрами, отвечающим изменению знака волновой функции. Максимум электронной плотности приходится на пространство за ядрами атомов, в области между ядрами атомов электронная плотность равна 0. Подобная орбиталь энергетически менее выгодна, чем исходные атомные орбитали, и ее называют **разрыхляющей** – $\sigma_{\text{р}}1s$.

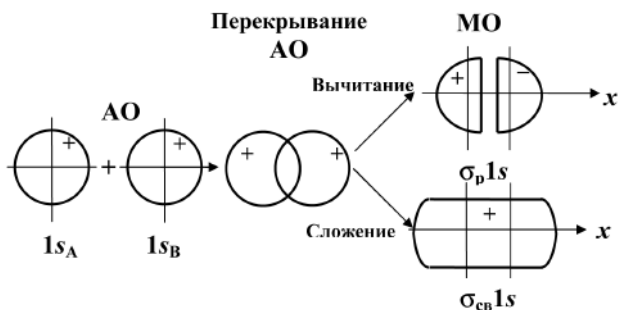


Рис. 2.20. Схема образования связывающей и разрыхляющей молекулярных σ_s -орбиталей

На связывающей молекулярной орбитали потенциальная (и полная) энергия электронов оказывается меньше, чем на атомных орбиталях, а на разрыхляющей – больше (рис. 2.21)³⁰.

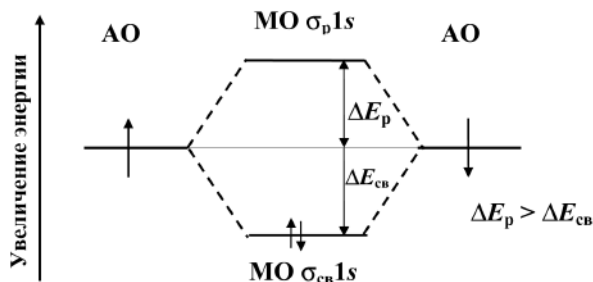
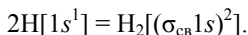


Рис. 2.21. Энергетическая диаграмма уровней атомных и молекулярных орбиталей водорода

По абсолютной величине увеличение энергии электронов на разрыхляющих орбиталях несколько больше уменьшения энергии на связывающих орбиталях. Электрон, находящийся на связывающей орбитали, обеспечивает связь между атомами, стабилизируя молекулу, а электрон на разрыхляющей орбитали дестабилизирует молекулу, т. е. ослабляет связь между атомами.

2.4.3. Двухатомные гомоядерные молекулы I периода

У элементов I периода валентной является 1s-орбиталь. В молекуле H₂ два электрона. Согласно принципу наименьшей энергии и принципу Паули, эти два электрона с противоположными спинами заселяют орбиталь с меньшей энергией – σ_{св}1s-орбиталь. Орбиталь σ_p1s остается незаполненной (рис. 2.21). Реакцию образования молекулы водорода из атомов в системе обозначений метода МО можно записать так:

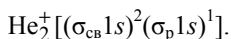


³⁰ В методе МО и атомные, и молекулярные орбитали изображаются черточками, количество черточек соответствует количеству орбиталей.

Переход $1s$ -электронов на $\sigma_{\text{св}1s}$ -орбиталь отвечает выделению энергии ($E = 436$ кДж/моль). Ион H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона. Вполне понятно, что единственный электрон этого иона должен занимать энергетически более выгодную орбиталь — $\sigma_{\text{св}1s}$. Таким образом, электронная формула иона H_2^+ в основном состоянии:



В молекулярном ионе He_2^+ три электрона, два из которых занимают связывающую, а третий — разрыхляющую орбиталь:



В системе из двух атомов гелия He_2 четыре электрона: два на связывающей и два на разрыхляющей орбитали.

Энергия, длина и порядок связи

По характеру распределения электронов по молекулярным орбиталям можно оценить энергию, длину и порядок связи. Напомним, что нахождение электрона на связывающей орбитали означает, что электронная плотность концентрируется между ядрами, что, в свою очередь, приводит к уменьшению межъядерного расстояния и упрочнению молекулы. При нахождении электрона на разрыхляющей орбитали энергия связи снижается; можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Поэтому в этом случае энергия связывания снижается, а расстояние между ядрами увеличивается (см. табл. 2.5).

В ряду $\text{H}_2^+ — \text{H}_2 — \text{He}_2^+$ по мере заполнения связывающей орбитали энергия связи молекул возрастает, с появлением же электрона на разрыхляющей МО, наоборот, уменьшается. Расстояние между ядрами вначале уменьшается, а затем увеличивается. Порядок связи (кратность) оценивается полуразностью числа связывающих и разрыхляющих электронов.

$$\text{Порядок связи} = \frac{\text{Число связывающих электронов} - \text{Число разрыхляющих электронов}}{2}.$$

**Молекулярные орбитали и характеристики частиц,
состоящих из атомов элементов I периода**

Молекулярные орбитали, характеристики	Частицы			
	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
$\sigma_p 1s$	—	—	\downarrow	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{св} 1s$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Энергия связи, кДж/моль	255	436	238	—
Межъядерное расстояние, нм	0,106	0,074	0,108	—
Порядок связи	0,5	1,0	0,5	0

С позиции метода МО возможно существование частиц, в которых связь между атомами осуществляется посредством одного электрона H_2^+ , He_2^+ .

2.4.4. Двухатомные молекулы II периода

У элементов II периода кроме $1s$ -орбиталей в образовании МО принимают участие $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали. Чтобы атомные орбитали могли комбинироваться с образованием молекулярных орбиталей, необходимы следующие условия:

- атомные орбитали должны иметь близкие энергии;
- иметь одинаковую симметрию относительно линии связи в молекуле.

Комбинация из $2s$ -орбиталей, как и в случае атомных $1s$ -орбиталей, соответствует образованию двух молекулярных σ -орбиталей: $\sigma_{св} 2s$ и $\sigma_p 2s$. Комбинация из $2p$ -орбиталей приводит к образованию $\sigma_{св} 2p_x$ и $\sigma_p 2p_x$ -орбиталей, а также $\pi_{св} 2p_y$ -, $\pi_p 2p_y$ -, $\pi_{св} 2p_z$ - и $\pi_p 2p_z$ -орбиталей. Это следует из того, что перекрывание p -электронных орбиталей, расположенных под углом 90° , может дать одно σ -связывание (для орбиталей p_x , расположенных вдоль X) и два π -связывания (для орбиталей p_y и p_z). Таким образом, из шести атомных p -орбиталей (по три от каждого из атомов) получили шесть молекулярных орбиталей. Так как энергия $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталей одинакова и перекрываются они одинаковым способом, возникающие мо-

лекулярные $\pi_{\text{св}}2p_y$ - и $\pi_{\text{св}}2p_z$ -орбитали имеют одинаковую энергию и форму; то же самое относится к $\pi_{\text{р}}2p_y$ - и $\pi_{\text{р}}2p_z$ -орбиталям.

Экспериментальное исследование (изучение молекулярных спектров) показало, что орбитали в молекулах для элементов второго периода располагаются в порядке возрастания энергии следующим образом: $\sigma_{\text{св}}1s < \sigma_{\text{р}}1s < \sigma_{\text{св}}2s < \sigma_{\text{р}}2s < \pi_{\text{св}}2p_y = \pi_{\text{св}}2p_z < \sigma_{\text{св}}2p_x < \pi_{\text{р}}2p_y = \pi_{\text{р}}2p_z < \sigma_{\text{р}}2p_x$. Указанная последовательность определяет порядок заполнения молекулярных орбиталей – при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией.

В таблице 2.6 приводятся молекулярные орбитали и свойства частиц, образованных атомами элементов II периода.

Таблица 2.6

**Заполнение молекулярных орбиталей и характеристика
частиц (молекул, ионов), состоящих из атомов
элементов II периода**

Орбитали, характерис- тики	Частицы							
	N ₂	O ₂	O ₂ ⁻	CO	NO	NO ⁺	F ₂	Ne ₂
$\sigma_{\text{р}}2p_x$	—	—	—	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{\text{р}}2p_y, \pi_{\text{р}}2p_z$	— —	$\downarrow \downarrow$	$\uparrow\downarrow \downarrow$	— —	\downarrow —	— —	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_{\text{св}}2p_x$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{\text{св}}2p_y, \pi_{\text{св}}2p_z$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_{\text{р}}2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{\text{св}}2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Кратность	3	2	1,5	3	2,5	3	1	0
Энергия, кДж/моль	940	494	394	1040	670	1020	159	—
Длина, нм	0,110	0,121	0,132	0,104	0,115	0,106	0,142	—

Из таблицы 2.6 видно, что в молекуле кислорода содержатся два неспаренных электрона, именно они обуславливают парамагнитные свойства молекулы. Также следует отметить, что с увеличением чис-

ла электронов на разрыхляющих орбиталях уменьшается кратность и, соответственно, снижается энергия связи и возрастает её длина (сравните распределение электронов у частиц O_2 и O_2^- ; NO^+ и NO ; N_2 и O_2 и сопоставьте его с характеристиками этих частиц). Наконец, одинаковое число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях в молекуле Ne_2 делает невозможным её существование.

2.4.5. Магнитные свойства и окраска молекул

Характер распределения электронов по молекулярным орбиталям позволяет объяснить магнитные свойства молекул. По магнитным свойствам различают парамагнитные и диамагнитные вещества. Парамагнитные вещества обладают свойством втягиваться в магнитное поле, а диамагнитные вещества выталкиваются им.

Магнитные свойства веществ определяются магнитными свойствами ионов, атомов и молекул. В свою очередь, магнитные свойства атомов определяются собственными магнитными моментами ядерных нуклонов и электронов. Магнитные моменты протонов и нейтронов примерно в тысячу раз меньше соответствующих моментов электронов. Поэтому магнитный момент атома определяется главным образом суммарным моментом электронов в атоме. Постоянные магнитные моменты, обусловленные электронами, возникают, с одной стороны, в результате их вращения вокруг собственной оси (спиновой момент) и, с другой стороны, в результате орбитального движения вокруг ядра (орбитальный момент). Нахождение на одной и той же орбитали двух электронов (их спины должны быть противоположны) приводит к замыканию магнитных полей. Если магнитные моменты всех электронов в атоме взаимно компенсируют друг друга, что означает, что все электроны спарены, то суммарный момент равен нулю и атом будет диамагнитным. Если в атоме не все электроны спарены, то суммарный момент отличается от нуля и атом будет парамагнитным. Это в полной мере относится и к молекулам. Если в молекуле имеются неспаренные электроны, то она обладает парамагнитными свойствами, а если неспаренных электронов нет, то молекула диамагнитна.

В молекуле кислорода имеются два неспаренных электрона, поэтому она парамагнитна; молекула фтора неспаренных электронов не имеет, следовательно, она диамагнитна. Парамагнитны также молекула NO и молекулярные ионы H_2^+ и He_2^+ , а молекулы CO , N_2 , H_2 – диамагнитны (табл. 2.5 и 2.6).

Важно отметить, что методом валентных связей парамагнетизм молекулярного кислорода объяснить не удастся.

Теория молекулярных орбиталей позволяет также объяснить окраску соединений. Окраска является результатом избирательного поглощения соединением лучей видимой части электромагнитного спектра. Так, если соединение поглощает лучи желто-зеленой части спектра, т. е. лучи с длиной волны 500–560 нм, то наблюдаемая окраска вещества оказывается фиолетовой. Именно такую окраску имеет, например, молекулярный йод. Тип энергетической диаграммы орбиталей йода аналогичен таковой диаграмме молекулы фтора. Можно считать, что окраска йода в основном обязана переходу электрона при возбуждении с π_p -орбитали на свободную σ_p -орбиталь. Этот переход, согласно фундаментальному уравнению квантовой теории (см. уравнение (1.1)), происходит при поглощении электромагнитного излучения с длиной волны порядка 520 нм, т. е. квантов, отвечающих желто-зеленой части спектра.

2.5. Ионная связь

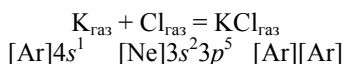
Классические представления об ионной связи (по В. Косселю) основываются на том, что причиной химического взаимодействия является стремление атомов к достижению устойчивых электронных конфигураций благородных газов (восьмиелектронных структур внешнего уровня) или структур, имеющих на внешнем уровне 18 электронов. К достижению ближайшей из них и стремятся атомы посредством отдачи или присоединения электронов.

2.5.1. Природа ионной связи

Природу связи, свойства ионных соединений можно объяснить с позиций электростатических представлений. *В рамках этой теории химическое взаимодействие трактуется как процесс образования ионов и последующего их электростатического притяжения.*

Способность элементов образовывать простые ионы обусловлена электронной структурой их атомов. Эту способность можно оценить величиной энергии ионизации и сродства атома к электрону. Понятно, что наибольшей способностью образовывать катионы обладают атомы элементов с невысокой энергией ионизации, а именно s -элементов I и II групп Периодической системы. Анионы

легче всего образуют атомы с высокой энергией сродства к электрону, т. е. *p*-элементы VII группы Периодической системы. Если рассматривать возникновение ионной связи с позиции относительной электроотрицательности атомов, то этот тип связи реализуется между атомами с большей разностью ($> 1,7$ по шкале Полинга) электроотрицательностей. К наиболее простым соединениям, построенным по ионному типу связи, относятся двухатомные молекулы. Как и атом, молекула в целом электронейтральна. Однако за счет перераспределения внешних электронов взаимодействующих атомов на одном из них сконцентрирован положительный, на другом – отрицательный заряд, например:



В процессе реакции атом калия отдал один 4*s*-электрон, а атом хлора его принял. В результате образовались ионы K^+ и Cl^- с устойчивой электронной конфигурацией благородного газа аргона. Электростатическое притяжение ионов привело к образованию двухатомной молекулы KCl, способной к существованию в газовой фазе. В хлориде калия и в других ионных молекулах электрический центр тяжести положительного заряда сосредоточен в центре положительного иона калия, а отрицательного заряда – в центре отрицательно заряженного хлорид-иона, т. е. центры зарядов разделены в пространстве в значительно большей степени, чем в случае полярных молекул. Тем не менее найденное расчетным путем по опытным данным расстояние l (0,167 нм) между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов меньше межъядерного расстояния d (0,279 нм) – см. рисунок 2.22.

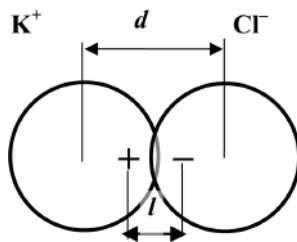


Рис. 2.22. Ионная молекула хлорида калия³¹

³¹ В состоянии пара.

По-видимому, различие в значениях l и d объясняется тем, что связь между частицами K^+ и Cl^- не является абсолютно ионной. Действительно, степень ионности в одной из самых «ионных» молекул – молекуле CsF – составляет 93%, в молекулах $RbCl$ и KBr степень ионности связи равна 72 и 64% соответственно. Как установлено современными физико-химическими методами (рентгеноструктурным анализом, электронной спектроскопией, квантово-механическими расчетами и др.), «стопроцентной» ионной связи не существует. **В любой молекуле, в которой связь между атомами является ионной, всегда есть определенная доля ковалентной связи.**

Для процесса образования ионной молекулы из атомов одновалентных элементов, описываемого общим уравнением $X + Y = X^+Y^-$, можно, используя закон Кулона, получить соотношение

$$-E_{XY} = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_Y - I_X, \quad (2.7)$$

в котором E_{XY} – энергия образования газообразной молекулы XY из свободных газообразных атомов, равная по величине энергии связи; l – заряд электрона; r_0 – расстояние между ионами; n – коэффициент борновского отталкивания, принимает значения больше единицы (от 5 до 12 в зависимости от природы ионов, в частности от их электронной структуры), так как силы отталкивания резко возрастают при уменьшении расстояния между частицами; E_Y – энергия сродства к электрону атома Y ; I_X – энергия ионизации атома X .

Электрические заряды ионов обуславливают их притяжение и отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав соединения. Ионы можно представить как заряженные шары. Силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. **Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении.** Иначе говоря, **ионная связь, в отличие от ковалентной, характеризуется ненаправленностью.** Силовые поля противоположно заряженных ионов не полностью исчерпываются при электростатическом взаимодействии. У каждого из ионов сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Это свойство ионной связи называется **ненасыщаемостью**. Отметим, что для ковалентной связи, напротив, было характерно свойство насыщаемости.

2.5.2. Структура ионных соединений. Энергия кристаллической решетки

Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов.

В кристалле хлорида натрия каждый атом натрия окружен шестью атомами хлора и каждый атом хлора – шестью атомами натрия. Координационное число – количество ближайших соседей, непосредственно связанных с центральным атомом, равно 6 (п. 2.2).

Вследствие взаимного влияния разноименных атомов эффективные заряды на атомах в кристаллах по сравнению с молекулами увеличиваются и по абсолютной величине приближаются к зарядам электрона (достигая значений 0,85 заряда электрона).

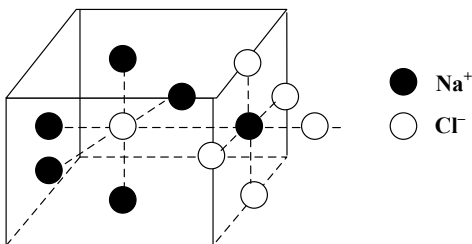


Рис. 2.23. Элементарная ячейка кристаллической решетки NaCl

Решетку хлорида натрия с полным основанием можно считать состоящей из ионов Na⁺ и Cl⁻.

Количество партнеров (координационное число) не зависит от свойств атомных орбиталей, а определяется относительными размерами положительных и отрицательных ионов: в решетке NaCl координационное число каждого из ионов равно 6, в решетке CsCl – 8 (рис. 2.24а), в решетке ZnS – 4 (рис. 2.24б). Структура CsCl образуется, если отношение радиуса аниона к радиусу катиона лежит в пределах 1,00–1,37; структура типа NaCl – при отношении 1,37–2,44;

структура типа ZnS формируется при соотношении радиусов S^{2-} и Zn^{2+} , лежащих в интервале 2,44–4,44.

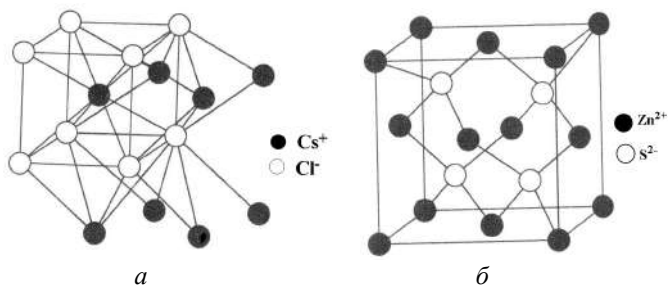


Рис. 2.24. Элементарные ячейки кристаллических решеток CsCl (а) и ZnS (б)

Таким образом, в обычных условиях ионные соединения представляют собой кристаллические вещества. Поэтому для ионных соединений понятие «простая ионная молекула» типа NaCl и CsCl теряет смысл: выделить отдельную молекулу в ионном кристалле невозможно, и весь кристалл нужно рассматривать как гигантскую молекулу, состоящую из огромного числа ионов $n - Na_nCl_n$ и Cs_nCl_n .

От энергии связи E_{xy} в ионной молекуле следует отличать энергию кристаллической решетки.

Энергия кристаллической решетки ($E_{кр}$, кДж/моль) – энергия, которую необходимо затратить на удаление 1 моля составляющих кристалл ионов на бесконечно большое расстояние друг от друга при температуре 298 К. Можно сказать иначе: энергия кристаллической решетки – это та энергия, которая выделяется при образовании 1 моля кристаллического вещества из газообразных ионов.

Энергия кристаллической решетки – важная характеристика, поскольку она определяет способность кристаллического вещества переходить в жидкую фазу, растворимость вещества. Зная $E_{кр}$, можно, измерив теплоту растворения твердого вещества, вычислить его энтальпию гидратации в воде или энтальпию сольватации в неводном или смешанном растворителе (см. главу 5). От энтальпии гидратации (сольватации) во многом зависит поведение веществ в растворе. Энергия кристаллических решеток веществ, построенных по ионному

типу связи, может быть определена из экспериментальных данных и вычислена теоретически. Рассмотрим экспериментальный метод.

Расчет $E_{кр}$ на основании опытных данных сводится к использованию тепловых (энергетических) эффектов ряда процессов, совокупность которых называется **циклом Борна**³² – **Габера**. Суть этих процессов заключается в следующем. С одной стороны, в соответствии с определением понятия «энергия кристаллической решётки», хлорид натрия получается из газообразных ионов. Для получения ионов натрия необходимо превратить металлический натрий в состояние пара; для этого затрачивается теплота сублимации $\Delta H_{субл}$, которую можно измерить. Далее, нужно подвергнуть атомы ионизации, что требует затраты энергии ионизации $E_{и}$ (Na), величина которой известна (см. п. 1.3.2). Для получения ионов хлора надо вначале разорвать связь в молекуле Cl_2 ; на получение одного атома хлора необходима затрата $1/2 E_{св}$ (энергия связи в молекуле Cl_2 известна – она составляет 240 кДж/моль). Наконец, атом хлора должен присоединить один электрон атома натрия; при этом выделится энергия сродства к электрону $E_{сэ}$.

С другой стороны, хлорид натрия может быть получен непосредственно из простых веществ – натрия и хлора. Тепловой эффект такого процесса есть одновременно и теплота образования $\Delta H_{обр}$ хлорида натрия; теплоты образования большинства веществ, в том числе и хлорида натрия, известны и приводятся в специальных таблицах. Сопоставляя два способа получения NaCl и используя закон Гесса (см. главу 3), согласно которому тепловой эффект процесса не зависит от пути процесса, а определяется только составом начальных и конечных продуктов, получаем формулу для расчета энергии кристаллической решётки:

$$E_{кр} = -\Delta H_{обр}(NaCl) + \Delta H_{субл} + E_{и}(Na) + 1/2 E_{св} - E_{сэ}. \quad (2.8)$$

Энергия кристаллической решётки NaCl, вычисленная по формуле (2.8) с использованием энергетических характеристик отдельных процессов, равна –786 кДж/моль.

В таблице 2.7 приведены значения энергий кристаллических решёток и температур плавления галогенидов щелочных металлов.

³² Борн Макс (1882–1970) – немецкий и британский физик-теоретик. Один из создателей квантовой механики. Является автором трудов по энергии кристаллических решеток, электродинамике, термодинамике кристаллов и др. Нобелевская премия (1954).

Таблица 2.7

Взаимосвязь энергии кристаллической решётки и температуры плавления ($t_{пл}$) галогенидов натрия и калия

Соединения	$-E_{кр}$, кДж/моль	$t_{пл}$, °C
NaF	926	996
NaCl	786	801
NaBr	753	747
KF	823	858
KCl	718	771
KBr	610	734

Из таблицы 2.7 видно, что при переходе от фторидов к бромидам с уменьшением абсолютного значения $E_{кр}$ снижается температура плавления, т. е. легче достигается переход солей из твердого агрегатного состояния в жидкое. Эта зависимость справедлива как для галогенидов натрия, так и для галогенидов калия.

2.5.3. Поляризация ионов. Влияние поляризации на физико-химические свойства веществ

Поляризация выражается в относительном смещении ядра и окружающих его электронов внешней оболочки под действием электрического поля соседнего иона. При этом валентные электроны смещаются в сторону катионов. Подобная деформация приводит к понижению степени ионности связи и превращает её в ковалентную связь (полярную или малополярную).

Процесс поляризации является двусторонним – в нем сочетается **поляризуемость** ионов с их **поляризующим** действием.

Поляризуемость, т. е. способность ионов деформироваться под действием поля другого иона, зависит от типа их электронной структуры, заряда и размера.

Наибольшей поляризуемостью обладают ионы с законченной 18-электронной оболочкой, меньшей – с незаконченной 18-электронной оболочкой, ещё меньшей – ионы с благородногазовой структурой: $Hg^{2+} > Pt^{2+} > Ba^{2+}$.

Поляризуемость увеличивается с увеличением радиуса иона: $F > Cl^- > Br^- > I^-$.

При одинаковой структуре электронной оболочки поляризуемость увеличивается по мере уменьшения положительного заряда иона: $\text{Si}^{4+} < \text{Al}^{3+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^{2+} < \text{Ne} < \text{F}^-$.

Поляризующее действие, т. е. способность ионов деформировать (поляризовать) электронную оболочку соседнего иона, зависит от строения их электронных оболочек, заряда и радиуса.

Поляризующее действие усиливается при переходе от катионов с благородногазовой структурой к ионам с незаконченной 18-электронной оболочкой и далее к ионам с законченной 18-электронной оболочкой: $\text{Ca}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$.

Способность ионов поляризовать электронную оболочку другого иона тем выше, чем больше заряд поляризующего иона и меньше его радиус: $\text{Na}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$; $\text{Mn}^{4+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$.

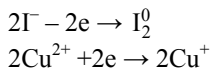
Поляризующее действие анионов, как правило, значительно меньше, чем поляризующее действие катионов ($\text{Cl}^- < \text{Cl}^+$; $\text{S}^{2-} < \text{S}^{4+}$). Это объясняется большими размерами анионов по сравнению с катионами.

Поляризационные представления позволяют объяснить многие свойства различных соединений. Приведем несколько примеров.

1. Известно, что HgCl_2 в водном растворе практически не распадается на ионы, в то время как CaCl_2 диссоциирует полностью. Причина этого факта заключается в том, что молекула хлорида ртути (II) содержит ион Hg^{2+} , обладающий значительно более сильным поляризующим действием по сравнению с ионом Ca^{2+} . В результате степень ионности связи в молекуле HgCl_2 значительно ниже, чем в CaCl_2 , можно даже сказать, что связь $\text{Hg}-\text{Cl}$ становится малополярной. Поскольку диссоциация протекает преимущественно по ионной связи, в меньшей степени по ковалентной полярной и практически не протекает по малополярной и неполярной связи, то становится понятно, почему HgCl_2 в растворе является очень слабым электролитом.

2. Сопоставим растворимость в воде NaCl и AgCl . Радиусы ионов Na^+ и Ag^+ примерно одинаковы, но поляризующее действие иона Ag^+ значительно выше, чем иона Na^+ . Поляризация в молекуле AgCl приводит к уменьшению расстояния между ионами и к увеличению энергии связи между ними. Поэтому способность переходить в раствор у хлорида серебра меньше, чем у хлорида натрия. Меньшая растворимость AgCl по сравнению с NaCl , по-видимому, объясняется и невысокой степенью ионности связи в хлориде серебра.

3. Разложение CaI_2 требует высокой температуры, в то время как реакция $2\text{CuI}_2 \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ протекает уже при обычных условиях, т. е. при этих условиях йодид меди (II) не существует. Причина неустойчивости CuI_2 заключается в сильной взаимной поляризации – ион Cu^{2+} оказывает сильное поляризующее действие, йодид-ионы обладают высокой поляризуемостью. В результате происходит передача электрона с аниона на катион:



и йодид меди (II) полностью разлагается на свободный йод и йодид меди (I).

4. Деформируемость электронной оболочки сказывается и на оптических свойствах веществ. Поглощение электромагнитного излучения обусловлено возбуждением (переходами) внешних электронов. *Электронные переходы отвечают тем меньшим энергиям, чем более поляризуема частица.* Если ион легко поляризуется, то возбуждение возникает при меньших электрических затратах; им соответствует видимая часть спектра. Если вещество поглощает вещество в видимой части спектра, то оно окрашено. Вот почему CaI_2 бесцветен, а PbI_2 окрашен; в ряду $\text{NiCl}_2 - \text{NiBr}_2 - \text{NiI}_2$ интенсивность окраски увеличивается, что связано с увеличением поляризуемости от Cl^- к I^- .

В целом чем больше поляризуемость и поляризующее действие ионов, тем вероятнее наличие окраски у соединений, в состав которых входят такие ионы.

2.6. Металлическая связь. Химическая связь в твёрдых неорганических веществах

Четыре пятых элементов Периодической системы Д. И. Менделеева являются металлами. Металлическая связь возникает между атомами металлов. Существенные сведения относительно природы химической связи в металлах можно получить на основании двух характерных особенностей металлов по сравнению с ковалентными и ионными соединениями. Металлы, во-первых, отличаются от других веществ высокой электропроводностью, теплопроводностью, особым металлическим блеском, непрозрачностью. Во-вторых, в обычных условиях являются кристаллическими веществами (за исключением ртути), структуры которых характеризуются высокими координационными числами. Между ковалентной и металлической связью име-

ется большое сходство – оба типа химической связи основаны на обобществлении валентных электронов. Только в металлах обобществленные электроны связывают весь кристалл, т. е. они полностью делокализованы. Делокализация валентных электронов в металлах является следствием многоцентрового характера металлической связи. Этим объясняется отсутствие пространственной направленности металлической связи и высокие координационные числа металлических структур. Это значит, что металлическая связь не проявляет свойства насыщенности, столь характерные для ковалентной связи.

Металлическая связь – многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов в твердом или жидком веществе, основанная на обобществлении внешних электронов атомов. Таким образом, металлическая связь характерна только для конденсированного состояния вещества.

В паро- и газообразном состоянии атомы всех веществ, в том числе и металлов, связаны между собой только ковалентной связью (см. п. 2.3.3, рис. 2.8).

В отличие от ковалентных и ионных соединений, в металлах большое число электронов одновременно связывают большое число ядерных центров, а сами электроны могут перемещаться в металле. Удовлетворительное объяснение металлической связи даёт метод молекулярных орбиталей.

При образовании металлической связи из N атомов получается N «молекулярных» орбиталей. Если разность энергий самой «нижней» и самой «верхней» орбиталей равна ΔE (несколько вольт), то разность энергий отдельных «молекулярных орбиталей» будет равна $\Delta E / N$ (N имеет порядок числа Авогадро – $6,02 \cdot 10^{23}$). Таким образом, разность энергий «молекулярных» орбиталей мала (около 10^{-23} В), поэтому электроны легко могут переходить с одной «молекулярной» орбитали на другую и, следовательно, двигаться в объеме металла.

Вместо одного электронного уровня в атоме в конденсированном металле возникает энергетическая зона, состоящая из очень близко расположенных «молекулярных» орбиталей.

При большом числе взаимодействующих атомов имеются электронные орбитали, энергии которых примерно равны энергии электронных орбиталей в изолированных атомах. Это означает, что в металле существуют атомы, не отдавшие свой электрон в общее пользование, т. е. неионизированные атомы.

Металл можно рассматривать, как плотноупакованную структуру из катионов и атомов, связанных друг с другом обобществлёнными электронами («электронным газом»). Особенности строения кристаллической решётки металлов и обуславливают их отличительные свойства, указанные в начале настоящего раздела.

В твердых неорганических веществах, состоящих из одинаковых неметаллических атомов, основной межатомной связью является ковалентная. В общем случае взаимодействия различных атомов с образованием твердого вещества природа межатомной связи носит более сложный характер. Именно физико-химическая природа связи между неодинаковыми атомами представляет наибольший интерес, так как подавляющее большинство неорганических соединений образовано сочетанием разнородных атомов. В целом химическая связь между разнородными атомами в твердых неорганических веществах носит ковалентно-ионно-металлический или полярно-металлический характер. Тогда состояние электронов, участвующих в межатомной связи, может быть описано волновой функцией:

$$\psi = C_1\psi_{\text{ков}} + C_2\psi_{\text{ион}} + C_3\psi_{\text{мет}}, \quad (2.9)$$

где коэффициенты C_1 , C_2 и C_3 определяют долю ковалентной, ионной и металлической составляющих химической связи и в сумме равны единице. В настоящее время успешно разрабатываются экспериментальные методы нахождения значений указанных коэффициентов (например, рентгеноспектральный). В зависимости от того, каким из трех коэффициентов в реально существующем соединении можно пренебречь, говорят о двойственном характере химической связи. Например, в сульфиде цинка коэффициент C_3 пренебрежимо мал, поэтому межатомная связь в нем является ковалентно-ионной. В антимониде индия InSb , наоборот, практически отсутствует ионная доля связи ($C_2 \rightarrow 0$), поэтому в этом веществе химическая связь преимущественно ковалентно-металлическая. В соединении NaSb химическая связь носит ионно-металлический характер, т. е. $C_1 \rightarrow 0$.

2.7. Агрегатные состояния

В зависимости от расстояния между частицами и от взаимодействия между ними вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии.

При достаточно низкой температуре вещество находится в твердом состоянии³³. Расстояние между частицами кристаллического вещества – порядка размера самих частиц. Средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии. Движение частиц, составляющих кристаллы, весьма ограничено. Силы, действующие между частицами, удерживают их вблизи равновесных положений. При плавлении твердые вещества переходят в жидкость. По структуре жидкое вещество отличается от кристаллического тем, что не все частицы находятся друг от друга на тех же расстояниях, что и в кристаллах, часть молекул отдалены друг от друга на большие расстояния. Для веществ в жидком состоянии средняя кинетическая энергия молекул примерно равна их средней потенциальной энергии.

Твердое и жидкое состояния часто объединяют общим термином – конденсированное состояние. При испарении (кипении) жидкое вещество переходит в газообразное состояние. В этом состоянии частицы находятся на расстояниях, значительно превышающих их размеры, поэтому силы взаимодействия между ними очень малы и частицы могут свободно перемещаться. Средняя кинетическая энергия частиц газа значительно больше их средней потенциальной энергии. Поэтому силы притяжения между ними недостаточны для того, чтобы удерживать их друг возле друга.

Модель **идеального газа** предполагает, что потенциальной энергией молекул можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией и что между молекулами не действуют силы притяжения или отталкивания. Для такого газа справедлива формула Клапейрона:

$$pV = RT, \quad (2.10)$$

где p – давление газа; V – его мольный объем; T – абсолютная температура; R – газовая постоянная.

Для неидеального (реального) газа, особенно при больших давлениях, используется уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + p_{\text{вн}}) \cdot (V - v) = RT, \quad (2.11)$$

в котором поправочный член $p_{\text{вн}}$ учитывает взаимное притяжение молекул, а величина « v » есть поправка на собственный объем молекул и на наличие сил отталкивания между ними при малых расстояниях.

³³ Исключением является гелий, который при атмосферном давлении остается жидким даже при 0 К.

2.8. Силы межмолекулярного взаимодействия

При изучении свойств различных веществ наряду с внутримолекулярными взаимодействиями, обусловленными действием валентных (химических) сил и характеризующимися насыщенностью и большими энергетическими эффектами, следует учитывать и *взаимодействие между молекулами вещества*. При сжижении газов, адсорбции, катализе, растворении и некоторых других процессах проявляется действие именно этих сил. Межмолекулярные силы часто называют силами Ван-дер-Ваальса³⁴ (в честь голландского ученого, который предложил уравнение состояния газа, учитывающее межмолекулярное взаимодействие).

Межмолекулярное взаимодействие отличается от химического тем, что оно проявляется на значительно больших расстояниях и характеризуется отсутствием насыщаемости, небольшими энергиями. Силы межмолекулярного взаимодействия имеют электрическую природу и рассматриваются как результат действия трех эффектов – ориентационного, индукционного и дисперсионного:

$$E = E_{\text{оп}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп.}} \quad (2.12)$$

Энергия всех трех слагаемых связана с дипольным взаимодействием различного происхождения.

Ориентационный эффект возникает только в полярных веществах, молекулы которых обладают собственным дипольным моментом. При этом молекулы вещества поворачиваются друг к другу разноименными полюсами и в результате такого диполь-дипольного взаимодействия определенным образом ориентируются в пространстве. В простейшем случае для энергии ориентационного взаимодействия теория дает следующее соотношение (Кеезом, 1912):

$$E_{\text{оп}} = -\frac{2\mu^4 N_A}{3RT r^6}, \quad (2.13)$$

где μ – дипольный момент молекулы; r – расстояние между центрами диполей; N_A – число Авогадро; R – универсальная газовая постоянная

³⁴ Ван-дер-Ваальс Ян Дидерик (1837–1923) – голландский физик. Составил уравнение состояния реальных газов и жидкостей, общее дифференциальное уравнение фазовых равновесий в бинарных системах. Открыл силы взаимодействия между молекулами, которые были названы его именем. Нобелевская премия (1910).

ная; T – абсолютная температура. Это соотношение выполняется вполне точно для условий высоких температур и небольших давлений, когда расстояние между диполями значительно больше длины диполя.

Индукционный эффект связан с процессами поляризации молекул диполями окружающей среды (молекул, атомов, ионов). При этом в неполярной молекуле центров тяжести положительных и отрицательных зарядов перестают совпадать, так как электронное облако и ядро атома смещаются в противоположные стороны. Образуется *наведенный (или индуцированный) диполь*. Подобное явление может наблюдаться и для полярных частиц. Тогда индукционный эффект накладывается на диполь-дипольное взаимодействие, в результате чего увеличивается взаимное притяжение.

Взаимодействие индуцированных диполей тем значительнее, чем легче деформируется молекула. Энергия взаимодействия таких молекул возрастает с увеличением μ и быстро уменьшается с ростом r , но от температуры не зависит, так как наведение диполей происходит при любом пространственном расположении молекул. Теория (Дебай, 1920) дает для энергии индукционного взаимодействия двух одинаковых полярных молекул следующее соотношение:

$$E_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} = -\left(\frac{B}{r^6}\right), \quad (2.14)$$

где α – поляризуемость (деформируемость) молекул.

Энергия индукционного взаимодействия в 10–20 раз меньше энергии ориентационного эффекта. Более или менее ощутимое влияние индукционного взаимодействия наблюдается для частиц, обладающих большой поляризуемостью.

Дисперсионный эффект возникает при взаимодействии любых атомов и молекул независимо от их строения и полярности.

Энергия межмолекулярного притяжения не ограничивается слагаемыми $E_{\text{ор}}$, $E_{\text{инд}}$. Для таких веществ, как Ne и Ar, оба этих слагаемых равны нулю, тем не менее благородные газы сжижаются, что свидетельствует о наличии ещё одной составляющей межмолекулярных сил.

Рассмотрим систему, состоящую из ядра и движущихся электронов. В любой момент времени вследствие несовпадения центров тяжести электронного облака и ядра такая система представляет со-

бой мгновенный диполь. Число таких мгновенных диполей равно числу электронов системы. Направление диполей соответственно движению электронов непрерывно меняется. *Электрическое поле мгновенных диполей атомов и молекул индуцирует мгновенные диполи в соседних частицах.* Движение всех мгновенных диполей системы перестает быть независимым и становится синхронным. Их появление и исчезновение в разных молекулах происходит в такт друг другу. В результате соседние частицы испытывают притяжение друг к другу, а энергия системы понижается.

Теория дисперсионного взаимодействия была разработана Лондоном в 1930 г. Дисперсионные силы действуют между частицами любого вещества. Их энергия приближенно выражается уравнением

$$E_{\text{дисп}} = -\left(\frac{3\alpha h\nu_0}{4r^6}\right) = -\left(\frac{C}{r^6}\right), \quad (2.15)$$

где h – постоянная Планка; ν_0 – частота колебаний, отвечающих нулевой энергии, т. е. энергии при $T = 0$ К. Приближенно величину $h\nu_0$ можно считать равной потенциалу ионизации I и тогда уравнение (2.15) можно переписать в виде

$$E_{\text{дисп}} = -\left(\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}\right) = -\left(\frac{C}{r^6}\right). \quad (2.16)$$

Складывая энергии ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий и объединяя все постоянные, получаем энергию межмолекулярного притяжения:

$$E = -\frac{2\mu^4 N_A}{3RT r^6} - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} - \left(\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}\right) = -\frac{K}{r^6}, \quad (2.17)$$

где $K = A + B + C$. Величина вклада отдельных составляющих в суммарный эффект зависит от структуры молекул, причем наиболее существенные такие их свойства, как полярность и поляризуемость. Чем выше полярность, тем значительнее роль ориентационных сил. С ростом поляризуемости молекулы возрастает дисперсионный эффект. Индукционный эффект зависит от обоих факторов, но сам имеет лишь второстепенное значение. Энергия межмолекулярного взаимодействия составляет, как правило, 8–16 кДж/моль.

В таблице 2.8 показан вклад каждого из перечисленных взаимодействий в энергию молекул в жидком состоянии и влияние суммарной энергии на температуру кипения.

Таблица 2.8

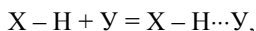
**Вклад различных видов взаимодействия
в полную вандерваальсову энергию
жидкого состояния, кДж/моль**

Молекула	Ориентационное взаимодействие	Индукционное взаимодействие	Дисперсионное взаимодействие	Суммарная энергия	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$
Ar	0	0	8,5	8,5	76
CO	0	0	8,7	8,7	81
HCN	3,3	1,0	16,8	21,1	188
NH ₃	13,3	1,5	14,7	29,5	240
H ₂ O	36,3	1,9	9,0	47,2	373

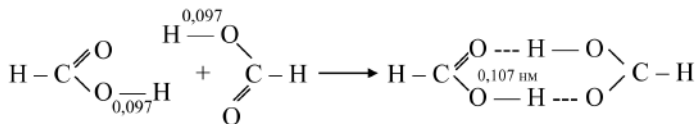
Для неполярной молекулы Ar и молекулы CO, дипольный момент которой равен всего 0,1 D, вклад в общую энергию дает лишь дисперсионное взаимодействие. Поэтому вещества, образованные этими частицами, имеют самые низкие температуры кипения. За счет большего дипольного момента у воды по сравнению с аммиаком (1,84 и 1,46 D соответственно) и, следовательно, большей энергии ориентационного взаимодействия суммарная энергия взаимодействия у H₂O выше, чем у NH₃. Это обстоятельство сказывается на температуре кипения этих веществ.

2.9. Водородная связь

Промежуточный характер между валентным и межмолекулярным взаимодействием носит так называемая водородная связь. Она осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода, химически связанным в одной молекуле, и отрицательно поляризованным атомом фтора, кислорода и азота (реже хлора, серы и др.), принадлежащим другой молекуле. То, что подобное взаимодействие не обнаруживается у других атомов, обусловлено уникальными свойствами поляризованного водорода – его малым размером и отсутствием внутренних электронных слоев. В общем виде процесс образования водородной связи может быть представлен:

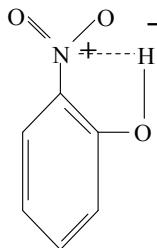


$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array} + \text{H} \begin{array}{c} \text{0,036} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{0,176 HM} \\ \text{-----} \end{array} \text{H} \begin{array}{c} \text{0,1} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$$

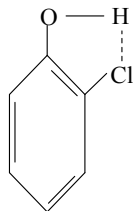
$$\text{F} \begin{array}{c} \text{0,092} \\ \text{-----} \end{array} \text{H} + \text{F}^- \longrightarrow [\text{F} \text{---} \text{H} \begin{array}{c} \text{0,126} \\ \text{-----} \end{array} \text{F}]^-$$


Благодаря водородной связи молекулы объединяются в димеры и более сложные ассоциаты. Так, в парах фтороводорода находятся полимерные молекулы $(HF)_n$. Способность к ассоциации отличает воду, аммиак, спирты и многие другие жидкости от неассоциированных жидкостей (например, от углеводорода). Ассоциация приводит к повышению температуры плавления, кипения, изменению растворяющей способности, кислотно-основных свойств. Наиболее удобным индикатором водородной связи является температура кипения. Так, температуры кипения спиртов RON больше, чем соответствующих меркаптанов RSH . Простые эфиры даже с большей молекулярной массой более летучи, чем спирты, так как, в отличие от спиртов, в эфирах все атомы водорода связаны с углеродом и поэтому не способны образовывать водородные связи. Если бы вода не была ассоциированной жидкостью, то она имела бы температуру плавления около 173 К и температуру кипения около 193 К.

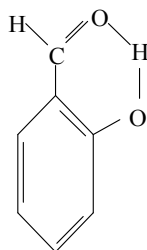
Все рассмотренные примеры относились к молекулярной водородной связи. Нередко водородная связь объединяет части одной и той же молекулы, т. е. является внутримолекулярной. Это характерно для многих органических веществ. Примеры образования внутримолекулярной водородной связи:



о-нитрофенол



о-хлорфенол



салициловый
альдегид

Важную роль водородные связи играют в структуре воды и льда. На рисунке 2.25 показан фрагмент структуры льда. Каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя

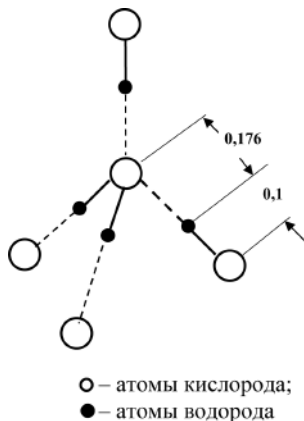


Рис. 2.25. Фрагмент
структуры льда

другими атомами, между ними располагаются атомы водорода, два из них соединены атомом кислорода полярной ковалентной связью ($l = 0,1$ нм), два других – водородной связью ($l = 0,176$ нм), т. е. входят в состав двух молекул H_2O . Создается ажурная структура, далевая от плотной упаковки. Этим объясняется небольшая плотность льда. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 100%); это несколько сближает молекулы, поэтому вода немного плотнее льда.

Хотя со времени открытия водородной связи прошло уже почти 130 лет³⁵, вопрос о ее природе оконча-

³⁵ Способность водорода одновременно связывать два атома была установлена М. А. Ильинским и Н. Н. Бекетовым в 1880-х гг.

тельно не решен. Ясно только, что необходимо учитывать три взаимосвязанных эффекта: электростатический, поляризационный и силы Ван-дер-Ваальса. Электростатическое взаимодействие между частицами сближает их, делает вероятной взаимную их поляризацию и усиливает межмолекулярное притяжение. Механизм образования водородной связи можно объяснить и донорно-акцепторным взаимодействием (донор электронной пары – атом электроотрицательного элемента, акцептор – протон). Перекрывающиеся орбитали атомов во фрагменте Э–Н–Э образуют трехцентровые молекулярные орбитали.

Водородная связь проявляется почти повсеместно – в воде, в неорганических и органических кристаллах, в белках, в живых организмах. Такая её универсальность связана с распространенностью в природе воды и соединений со связями О–Н. Низкая энергия водородной связи (сравнимая с энергией теплового движения), способность легко разрушаться и восстанавливаться при обычной температуре обуславливают ту огромную роль, которую она играет в биологических системах. Упорядоченное расположение полипептидных цепей в структуре белка, поперечные связи в структуре целлюлозы и в двойной спирали нуклеиновой кислоты объясняются наличием водородной связи. Кроме того, доказано образование водородной связи на некоторых стадиях биологических процессов.

2.10. Твердое состояние вещества

Следует различать твердое состояние вещества с молекулярной структурой и с низкомолекулярной структурой.

Твердое состояние с молекулярной кристаллической решеткой (молекулярные кристаллы) характеризуется стабильностью формы и характером теплового движения атомов, совершающих малые колебания около положения равновесия. В молекулярных кристаллах достаточно хорошо соблюдается принцип плотнейшей упаковки, который энергетически наиболее выгоден, так как приводит к тесному сближению молекул и наиболее сильному взаимодействию. Заметное отклонение структуры молекулярного кристалла от плотнейшей упаковки происходит при наличии между молекулами водородной связи, например у льда. Особенность молекулярных кристаллов состоит также и в том, что внутри молекул, являющихся структурными единицами, действуют обычно прочные ковалентные связи. Поэтому фазовые превращения молекулярных кристаллов: плавление, возгонка – происходят, как правило, без разрушения отдельных молекул. Для

типичных молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, большие коэффициенты теплового расширения, малая твердость. Веществ с молекулярной кристаллической решеткой известно очень много. Молекулярные решетки имеют твердые водород, хлор, диоксид углерода и другие вещества, которые при обычной температуре газообразны. Кристаллы большинства органических веществ также относятся к этому типу. В обычных условиях большинство молекулярных кристаллов – диэлектрики. Для твердых веществ с немолекулярной структурой понятие молекулы лишено смысла. Формой существования таких веществ выступает твердая фаза. Она является носителем всех свойств вещества с немолекулярной структурой, которые зависят от ее состава и химического строения.

Рассматриваемые твердые вещества подразделяются по своему состоянию на аморфные и кристаллические.

Аморфное состояние. Аморфное состояние твердого вещества характеризуется двумя особенностями. Во-первых, его свойства (механические, электрические и т.п.) в естественных условиях не зависят от выбранного направления в веществе, т. е. они характеризуются изотропностью. Во-вторых, при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. При этом определенная точка плавления отсутствует. Указанные особенности обусловлены отсутствием в аморфном состоянии характерен лишь ближний порядок, проявляющийся в согласованности расположения соседних частиц на расстояниях, сравнимых с размерами молекул.

Кристаллическое состояние. Кристаллическое состояние твердого вещества, в отличие от аморфного, характеризуется ближним и дальним порядком, анизотропностью свойств (зависимостью их от направления) и определенной температурой плавления. Упорядоченность в кристаллах выражается правильным геометрическим расположением частиц, из которых состоит твердое тело.

Кристаллические решетки твердого тела подразделяются на несколько типов в зависимости от вида частиц, находящихся в узлах решетки, и от характера связи между ними.

В узлах ковалентных кристаллических решеток находятся нейтральные атомы, соединенные друг с другом ковалентными связями. Веществ, обладающих атомной решеткой, сравнительно немного. К ним относится алмаз, кремний, некоторые соединения элементов с углеродом и кремнием – карбиды и силициды. Особенность структу-

ры ковалентных кристаллов заключается в том, что взаимное расположение атомов в них определяется направленным характером атомных орбиталей, участвующих в образовании связей. Другая особенность связана с тем, что эти направленные связи образованы эквивалентными гибридными орбиталями. Для всех ковалентных кристаллов характерна тетраэдрическая конфигурация, например в структуре алмаза (см. Введение, п. 2.1, рис. 1). Каждый атом углерода тетраэдрически окружен четырьмя ковалентно связанными с ним соседними атомами углерода. При этом образуется пространственная сетка ковалентных связей, в узлах которой расположены атомы углерода. Ковалентные кристаллы характеризуются повышенной твердостью и механической прочностью. Ионные кристаллические решетки, в узлах которых попеременно находятся положительные и отрицательные ионы, характерны для соединений элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности (см. п. 2.5).

Связи между ионами прочные, поэтому ионным соединениям свойственны высокие температуры плавления, малая летучесть, большая твердость, хотя обычно несколько меньшая, чем для веществ с атомной решеткой. Многие ионные кристаллы содержат многоатомные ионы, такие как SO_4^{2-} , NO_3^- , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и т. д. Поскольку комплексные ионы имеют большие размеры, то при равенстве зарядов силы взаимодействия частиц в решетке, содержащей многоатомные ионы, значительно слабее, чем в решетке, состоящей из одноатомных ионов. Ввиду этого температуры плавления и твердость соединений, содержащих многоатомные ионы, более низкие. Например, температура плавления NaCl равна 801°C , а NaNO_3 – только 308°C .

Металлические решетки характерны для кристаллов, связь в которых осуществляется за счет делокализованных по всему объему электронов (см. п. 2.6). Для металлических кристаллов характерны плотнейшие упаковки. Большинство их кристаллизуется в относительно простых структурах – кубических (объемно- и гранецентрированные решетки) и гексагональной. На рисунке 2.26 показана одна из металлических решеток.

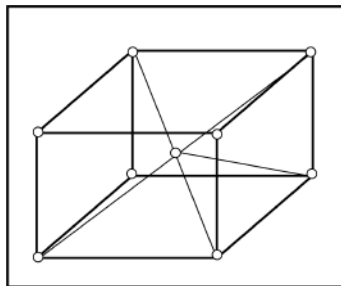


Рис. 2.26. Кубическая объемно-центрированная решетка металла

Металлические связи достаточно прочные, о чем свидетельствуют многие их свойства – сравнительно высокие температуры плавления и кипения, малая летучесть и т. д.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Почему словосочетание «пятивалентный азот» является некорректным? Какую максимальную валентность могут проявлять атомы элементов 2-го периода?

2. Как объяснить тот факт, что атом хлора при обычных условиях не существует, а хлорид-ион существует (в водном растворе)?

3. Энергия связи $E_{\text{св}}$ в молекулах галогенов F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 составляет 159, 240, 192 и 151 кДж/моль соответственно. Чем можно объяснить увеличение $E_{\text{св}}$ при переходе от фтора к хлору?

4. Как с позиции донорно-акцепторного механизма можно представить образование частицы $[BF_4]^-$?

5. Известно, что молекула CO_2 имеет линейную форму и неполярна. Какую форму имеет молекула SO_2 и полярна ли эта частица?

6. Дипольные моменты μ молекул галогеноводородов имеют следующие значения (в дебаях):

$HF - 1,93$	$HBr - 0,81$
$HCl - 1,04$	$HI - 0,42$

Почему значения μ этих молекул при переходе от фтороводорода к йодоводороду уменьшаются, несмотря на то, что межъядерные расстояния в молекулах увеличиваются?

7. Одинакова ли геометрическая конфигурация молекул BF_3 и NF_3 ? Ответ мотивируйте.

8. Укажите тип химической связи в молекулах: H_2S , CaO , KBr , CO , $(HF)_2$, ZnS , N_2 , PCl_3 , SO_2 .

9. Дипольный момент молекулы HCN равен 2,88 Д. Вычислите длину диполя.

10. Почему с позиции метода ВС нельзя рассматривать существование молекулярных ионов H_2^+ и He_2^+ , а метод МО дает удовлетворительное объяснение существования этих частиц?

11. Какова кратность связи в частицах NO , NO^- , O_2^{2-} с позиции метода МО? Какие из них обладают парамагнитными свойствами?

12. Ниже приведены температуры кипения галогеноводородов:

	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
HF	+19
HCl	-84
HBr	-67
HI	-35

Чем можно объяснить резкий скачок значения $t_{\text{кип}}$ при переходе от хлороводорода к фтороводороду?

13. Частицы благородного газа гелия неполярны, обладают малой поляризуемостью. Какова, на ваш взгляд, природа сил взаимодействия между этими частицами, которые обуславливают возможность перехода гелия из газообразного состояния в жидкое?

14. Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ имеет температуру кипения $+78^\circ\text{C}$, а тиоэтанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, в котором атом кислорода замещен на атом серы, кипит при $+45^\circ\text{C}$. Объясните различие в температурах кипения в этих сходных по структуре соединениях.

15. Водные растворы почти всех солей являются сильными электролитами. Исключение составляют соли кадмия и ртути. Чем это можно объяснить?

16. Расположите двухзарядные катионы Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Pd^{2+} в порядке уменьшения их поляризующего действия.

17. У какого соединения – PbF_2 и SrF_2 – температура плавления выше и по какой причине?

ГЛАВА 3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическое превращение есть качественный скачок, при котором исчезают одни вещества и образуются другие. Происходящая при этом перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул сопровождается выделением или поглощением тепла, света, электричества и т. д. – превращением химической энергии в другой вид энергии.

3.1. Элементы химической термодинамики. Основные понятия

Энергетические эффекты реакций изучает *термохимия*. Данные об энергетических эффектах реакций используются для расчета тепловых балансов технологических процессов, для выяснения строения и реакционной способности соединений, для установления возможности осуществления химических процессов.

Для понимания термохимических процессов и оценки направления их протекания необходимы элементарные представления из химической термодинамики. *Химическая термодинамика* изучает взаимные превращения различных форм энергии и устанавливает законы этих превращений в химических системах.

Химическая система – вещество или совокупность веществ, занимающих в пространстве определенный объем. Если между системой и окружающей средой отсутствует массо- и теплообмен, то такая система называется *изолированной*. Если это условие не соблюдается, то система называется *неизолированной* (открытая). Система, состоящая из нескольких фаз, называется **гетерогенной**, из одной фазы – **гомогенной**.

Фаза – однородная часть системы, отделенная от других частей поверхностями раздела. Например, в растворе с осадком одного соединения имеются две фазы: твердая – осадок и жидкая – раствор.

Состояние системы определяется совокупностью ее свойств и характеризуется термодинамическими параметрами, к числу которых относятся температура, давление, молярный (удельный) объем. Изменение хотя бы одного из параметров влечет за собой изменение состояния системы. Состояние системы можно представить в виде так

называемого уравнения состояния $f(P, V, T) = 0$, связывающего между собой все параметры системы.

Поскольку для большинства реальных систем уравнение состояния в явном виде неизвестно, для термического описания системы пользуются так называемыми **функциями состояния**, которые могут быть однозначно определены через параметры P, V, T . Значения этих функций не зависят от характера процесса, приводящего систему в данное состояние.

3.2. Функции состояния системы. Первое начало термодинамики

Одна из основных функций состояния – полная энергия E , которая представляет собой сумму трех составляющих: кинетической энергии E_k движущейся системы, потенциальной энергии $E_{\text{пот}}$, обусловленной воздействием на систему внешних силовых полей (гравитационного, электромагнитного и т. п.), и внутренней энергии системы U :

$$E = E_k + E_{\text{пот}} + U.$$

При термодинамическом описании предполагают, что система находится в относительном покое ($E_k = 0$) и воздействие внешних полей пренебрежимо мало ($E_{\text{пот}} = 0$). Тогда полная энергия системы определяется запасом ее внутренней энергии ($E = U$). Последняя складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного молекулярного движения, энергии взаимодействия частиц, энергии электронного возбуждения и т. д. Для термодинамического анализа системы достаточно знать лишь изменение внутренней энергии при переходе из одного состояния в другое, а не ее абсолютные величины в этих состояниях. В соответствии с законом сохранения энергии, выражающим **первое начало термодинамики**,

общий запас внутренней энергии системы остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой.

В ходе процессов, протекающих в изолированной системе, возможно лишь перераспределение внутренней энергии между отдельными составляющими системы.

Сообщенное системе тепло Q при постоянном давлении расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение работы A против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, электрическое и магнитное поле и т. д.):

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) представляет собой математическое выражение первого начала термодинамики – закона сохранения энергии.

Работу A , совершаемую системой при переходе из состояния 1 в состояние 2, удобно представить в виде суммы:

$$A = A' + \int_1^2 PdV, \quad (3.2)$$

где A' – работа против всех сил, действующих на систему, кроме внешнего давления P .

Если изучаемая система находится только под действием давления, то равенство примет вид:

$$A = \int_1^2 PdV. \quad (3.3)$$

В частности, для изобарного процесса ($P = \text{const}$):

$$A = P(V_1 - V_2) = P\Delta V, \quad (3.4)$$

где ΔV – изменения объема в процессе. Для химической реакции величина ΔV будет равна сумме объемов продуктов реакции за вычетом суммы объемов исходных веществ. Для изобарного процесса равенство (3.1) примет вид:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (3.5)$$

Сумму внутренней энергии и произведение объема вещества на внешнее давление называют **энтальпией** и обозначают буквой H :

$$H = U + PV. \quad (3.6)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния. Таким образом, *при условии постоянства давления подво-*

димое к системе тепло идет на изменение энтальпии системы (одна из формулировок первого начала термодинамики):

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (3.7)$$

3.3. Основы термохимии.

Термохимические уравнения. Закон Гесса

Химическое взаимодействие сопровождается либо выделением, либо поглощением теплоты. Процессы, протекающие с выделением тепла, называются **экзотермическими**, а идущие с поглощением тепла – **эндотермическими**.

Почти все процессы протекают или при постоянном объеме, т. е. в закрытом сосуде (например, в автоклаве), или при постоянном давлении, т. е. в открытом сосуде (например, в колбе), причем подавляющее их большинство проводится при $P = \text{const}$. Как правило, $P = 101 \text{ кПа}$ является типичным для лабораторных и промышленных процессов. Поэтому обычно рассматривают тепловой эффект при $P, T = \text{const}$, т. е. разность энтальпий ΔH^{36} , характеризующую тепло-содержание системы (рис. 3.1).

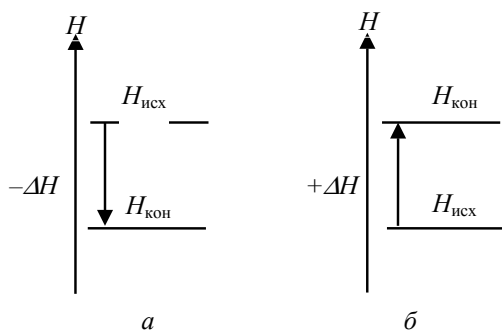


Рис. 3.1. Изменение энтальпии системы:

а – экзотермический процесс ($\Delta H < 0$);

б – эндотермический процесс ($\Delta H > 0$).

³⁶ Вместо термина «тепловой эффект процесса» используют также термин «изменение энтальпии в процессе» или сокращенно «энтальпия процесса».

В соответствии с (3.6) для изобарного процесса имеем

$$Q_p = \Delta H = \sum U_{\text{кон}} - \sum U_{\text{исх}}. \quad (3.8)$$

Тепловой эффект изохорных процессов равен

$$Q_v = \Delta U = \sum U_{\text{кон}} - \sum U_{\text{исх}}. \quad (3.9)$$

Из приведенных уравнений видно, что $Q_p \neq Q_v$, таким образом, тепловой эффект реакции зависит от условий её протекания.

Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре (ΔH°) процесса, называются **термохимическими уравнениями**.

Тепловой эффект ΔH считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным для экзотермических. Значение ΔH реакции (в кДж) указывают после уравнения реакции. В термохимических уравнениях отмечают агрегатное состояние вещества: (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (р) – растворенное. Если специально не оговорено, то ΔH приводится для стандартной температуры 298 К и стандартного давления 101 кПа и обозначается ΔH° . Так, уравнение



означает, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в 1 моль хлороводорода при 298 К и 101 кПа сопровождается выделением 92 кДж теплоты.

Изменение энтальпии ΔH° может быть найдено не только для химических реакций, но и для других процессов, в частности для фазовых переходов.

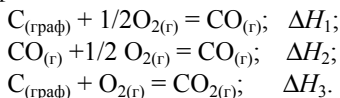
Фазовыми переходами называют превращение одной фазы в другую. К ним относятся плавление, испарение, возгонка, конденсация и т. д.

В 1840 г. Г. И. Гесс³⁷ сформулировал закон:

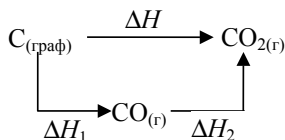
тепловой эффект реакции зависит только от вида и состояния исходных и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса.

³⁷ Гесс Герман Иванович (1802–1850) – русский химик, академик Петербургской академии наук. Один из основоположников термохимии.

Закон Гесса справедлив для процессов, происходящих при постоянном объеме системы или при постоянном давлении. Предполагается также, что температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова. Смысл закона покажем на примере получения диоксида углерода из графика:



Представим эти реакции следующей схемой:



Очевидно, что

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2. \quad (3.10)$$

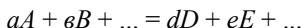
Измерив ΔH_1 и ΔH_2 , можно вычислить величину ΔH_1 ($\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2$), которую экспериментально определить трудно.

Следствия из закона Гесса.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ΔH_f (f – formation – образование) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.
2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ΔH_c исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

При алгебраическом суммировании теплот следует учитывать стехиометрические коэффициенты в химических уравнениях.

Например, для реакции



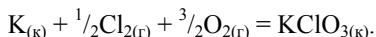
$$\Delta H = [d\Delta H_f(D) + e\Delta H_f(E) + \dots] - [a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B) + \dots] \quad (3.11)$$

или

$$\Delta H = [a\Delta H_c(A) + b\Delta H_c(B) + \dots] - [d\Delta H_c(D) + e\Delta H_c(E) + \dots] \quad (3.12)$$

Теплота образования (энтальпия образования) – тепловой эффект образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых

при 298 К и 101 кПа (например, графит, белый фосфор, сера ромбическая, бром жидкий и др.). Так, энтальпией образования KClO_3 будет тепловой эффект реакции



Далеко не всегда ΔH_f можно определить опытным путем. Так, нельзя осуществить приведенную реакцию получения хлората калия. Закон же Гесса дает возможность вычислить ΔH_f этой реакции из энтальпий других процессов.

Теплота сгорания (энтальпия сгорания) – тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ (продукты окисления остальных элементов определяются конкретно в каждом случае).

Как уже отмечалось, обычно термодинамические величины определяют при стандартных условиях – температура 298 К и давлении 101 кПа. Следует различать понятие о стандартных условиях, включающие стандартную температуру 298 К, и о стандартном состоянии вещества при $P = 101$ кПа и любой постоянной температуре. Определенные для веществ в стандартном состоянии стандартные энтальпии и другие стандартные термодинамические величины обозначают верхним индексом ($^\circ$), нижним индексом указывают температуру, при которой они определены: ΔH_{298}° (определена при 298 К) или ΔH_{1000}° (определена при 1000 К).

Стандартная энтальпия образования веществ ΔH_f° (часто обозначают ΔH_{298}°) – это изменение энтальпии в процессе образования данного вещества в стандартном состоянии из термодинамически устойчивых форм простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях. Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и приводятся в термодинамических таблицах.

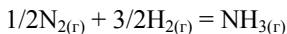
В первом приближении можно считать, что изменение температуры и давления мало отражается на величине теплового эффекта ΔH . Однако при большом перепаде температур нельзя принять, что $\Delta H \approx \text{const}$. В общем случае изменение ΔH будет тем больше, чем больше сумма теплоемкостей продуктов реакции отличается от суммы теплоемкостей исходных веществ:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT ,$$

где ΔC_p – алгебраическая сумма теплоемкостей реагентов, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов.

Небольшое влияние на ΔH оказывает и давление, к тому же на практике возможный интервал давлений обычно сравнительно невелик.

Например, для реакции



различие между значениями ΔH при $P = 101$ кПа и $P = 50\,000$ кПа составляет всего около 5%.

Как было показано выше, в соответствии с законом Гесса суммарное изменение энтальпии в круговом процессе равно нулю. Поэтому

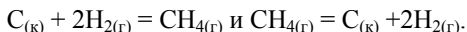
энтальпия разложения химического соединения равна, но противоположна по знаку энтальпии его образования из тех же продуктов разложения.

Это положение следует рассматривать как частный случай закона сохранения материи и энергии. Он называется **законом Лавуазье – Лапласа**.

На основании этого закона:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{разл.}} \quad (3.13)$$

В качестве примера рассмотрим реакции образования метана из элементов и его разложение:



Из термодинамических таблиц находим, что $\Delta H_f (CH_4) = -75$ кДж.

На основании следствия из закона Гесса тепловой эффект реакции разложения метана:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{разл}} = \sum \Delta H_{f \text{ кон}} - \sum \Delta H_{f \text{ исх}} = 0 + 0 - (-75) = +75 \text{ кДж}$$

(теплоты образования простых веществ C и H₂ равны нулю).

3.4. Энтропия. Второе начало термодинамики

Состояние любой совокупности частиц можно охарактеризовать двойко:

1) указать значение непосредственно измеряемых свойств вещества, таких, например, как его температура и давление; это характеристики *макросостояния* вещества;

2) указать мгновенные характеристики каждой частицы вещества – её положение в пространстве, скорость и направление перемещения; это характеристики *микросостояния* вещества.

Поскольку тела состоят из огромного числа частиц, то данному макросостоянию отвечает колоссальное число различных микросостояний; так, при неизменном состоянии вещества, например его температуры, положение частиц и скорость их движения в результате перемещения претерпевают непрерывные изменения.

Число микросостояний, которые соответствуют данному микросостоянию вещества, называется **термодинамической вероятностью** его состояния W . Таким образом, величина W есть число различных способов реализации данного состояния вещества. Представим две системы, имеющие вероятности W_1 и W_2 . Совместная их вероятность равна не сумме, а произведению:

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Требуется найти функцию от вероятности, чтобы вид этой функции был таков, что, когда вероятности перемножаются, значение функции складывается. Так как логарифм произведения равен сумме логарифмов сомножителей, то функция от вероятности может быть только логарифмической. Эта функция называется **энтропией** и обозначается буквой S . Таким образом, зависимость $S = f(W)$ имеет вид $S \sim \ln W$.

Подставив коэффициент пропорциональности K , получаем

$$S = K \ln W. \quad (3.14)$$

Энтропия – это логарифм термодинамической вероятности состояния системы (в дальнейшем просто вероятности). В качестве коэффициента K была выбрана постоянная Больцмана. По уравнению (3.15) можно найти численное значение энтропии в расчете на одну молекулу. Размерность энтропии совпадает в этом случае с размерно-

стью постоянной Больцмана. Чтобы получить значение энтропии, относящееся к 1 молю газа, необходимо умножить правую и левую части уравнения на постоянную Авогадро:

$$S \cdot N_A = K \cdot N_A \cdot \ln W.$$

Произведение $K \cdot N_A$ есть универсальная газовая постоянная R , и уравнение для вычисления молярной энтропии имеет вид:

$$S = R \ln W. \quad (3.15)$$

Размерность энтропии – Дж/моль·К.

Чтобы значения энтропии веществ были сопоставимы, их, как и изменение энтальпии, относят к строго определенным, стандартным условиям: $T = 298 \text{ K}$, $P = 101 \text{ кПа}$; для растворенных веществ или веществ в смеси с другими веществами за стандартное принимают их состояние при концентрации (активности), равной единице. Энтропия в этих условиях обозначается S_{298}° и называется стандартной энтропией. Значения S_{298}° (Дж/моль·К) различных веществ приводятся в термодинамических таблицах.

Зная энтропии веществ – участников реакции, можно определить суммы энтропий продуктов и реагентов (исходных веществ), т. е. вероятности существования при данных условиях веществ в форме продуктов и реагентов. Разность этих сумм показывает, какое состояние более вероятно – продуктов или реагентов, т. е. позволяет судить о вероятности того или иного направления химической реакции. Для этого необходимо определить знак изменения энтропии при самопроизвольном процессе. Пусть два газа – гелий и неон – находятся по отдельности при одинаковой температуре и давлении в двух одинаковых частях сосуда, разделенных перегородкой (рис. 3.2). Назовем это состояние системы состоянием 1. Удалим перегородку, не изменяя энергетического запаса системы.

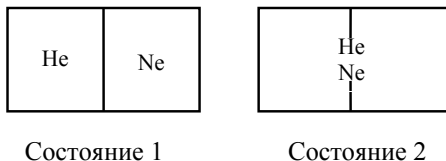


Рис. 3.2. Процесс смешения газов

Хотя давление газов справа и слева от места расположения перегородки одинаково, начнется процесс смешения газов, и через некоторое время молекулы гелия и неона будут равномерно распределены по всему объему системы. Новое (конечное) состояние системы назовем состоянием 2.

Процесс смешения газов, т. е. переход их из состояния 1 в состояние 2, проходил без изменения энтальпии, так как при комнатной температуре какое-либо взаимодействие между молекулами практически исключено и давления газов равны.

Газы, разделенные перегородкой (состояние 1), распределены в системе с бóльшим порядком по сравнению со смесью газов (состояние 2).

Степень порядка $2 <$ степени порядка 1.

По-видимому, движущей силой смешения газов является их стремление перейти в состояние с меньшим порядком. Отсюда следует вывод: самопроизвольный процесс без изменения энергетического состояния системы совершается только в направлении, при котором порядок в системе уменьшается.

В химической термодинамике редко пользуются выражениями «порядок» или «степень порядка», а применяют обычно выражение, характеризующее противоположное свойство – «беспорядок» или «степень беспорядка». Поэтому можно дать такую формулировку полученного вывода: *самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического состояния системы, совершается только в направлении, при котором беспорядок в системе возрастает.*

Пусть в состоянии 1, когда газы не смешаны, система характеризуется вероятностью W_1 и энтропией $S_1 = R \ln W_1$. После удаления перегородки и окончания самопроизвольного процесса смешения газов система переходит в состояние 2 с вероятностью W_2 и энтропией $S_2 = R \ln W_2$. Чтобы оценить изменение энтропии при переходе (состояние 1 \rightarrow состояние 2), следует, как обычно, из значения свойства, характеризующего конечное состояние, вычесть значение того же свойства, характеризующего начальное состояние:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln W_2 - R \ln W_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

Распределение молекул по всему объему системы – процесс самопроизвольный. Обратный процесс – разделение разнородных мо-

лекул по обе стороны воображаемой перегородки – невозможен. Поэтому

$$W_2 > W_1, S_2 > S_1 \text{ и } \Delta S = S_2 - S_1 > 0.$$

Энтропия 2 > Энтропии 1.

Отсюда следует вывод: *процесс, проходящий без изменения энергетического состояния системы, совершается самопроизвольно только в направлении, при котором энтропия в системе возрастает.*

Этот вывод является одним из положений второго начала термодинамики (см. п. 3.6). Так как вероятность системы и степень её беспорядка связаны между собой, то можно сказать, что **энтропия является мерой беспорядка системы.**

Система с низкой степенью беспорядка (высокой степенью порядка) характеризуется низкими энтропиями, и наоборот. Так, энтро

пия моля атома углерода в структуре алмаза S_{298}° (алмаз) =

= 2,44 Дж/моль·К, а для того же количества атомов, но в форме графита S_{298}° (графит) = 5,69 Дж/моль·К.

В большинстве случаев выполняется правило – чем тверже вещество и более компактна его структура, тем ниже его энтропия. Усложнение молекулы сопровождается ростом энтропии ($_{298}S^{\circ}$, э.е.)

SO 222
SO ₂ 248
SO ₃ 256.

Процессы расширения вещества сопровождаются ростом энтропии, и наоборот, в процессах уменьшения объема, сжатия энтропия уменьшается.

При увеличении давления энтропия уменьшается, при повышении температуры – возрастает. Это хорошо видно из данных таблицы 3.1, где представлены энтропии газообразного аммиака при различных температурах и давлении.

В кристаллах расположение молекул или атомов значительно более упорядочено, чем в жидкостях, а в последних более упорядочено по

Кристалл (лед) 43,9
Жидкость 66,9
Газ (пар) 189.

**Влияние температуры и давления
на энтропию аммиака**

$T, \text{ К}$	$P, \text{ кПа}$	$S_{298}^{\circ}, \text{ э.е.}$
298	101	195
500	101	212
500	30 400	126

При 298 К лед существовать не может, он самопроизвольно (хотя и с поглощением теплоты $\Delta H_{\text{пл}} > 0$) превращается в жидкую воду – плавится. Вычислим изменение энтропии в процессе плавления льда:

$$S_{298, \text{пл}}^{\circ} = S_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - S_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = 66,9 - 43,9 = 23,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Переход из менее вероятного состояния (лед) в более вероятное состояние (жидкость) сопровождается возрастанием энтропии, $\Delta S_{\text{пл}} > 0$. При 298 К жидкая вода постепенно испаряется. Её молекулы самопроизвольно (хотя и с поглощением теплоты, $\Delta H_{\text{исп}} > 0$) переходят в газовую фазу и равномерно распределяются в окружающем пространстве. Вычислим изменение энтропии в процессе испарения воды:

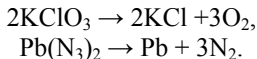
$$S_{298, \text{исп}}^{\circ} = S_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} - S_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 189 - 67 = 122 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}.$$

3.5. Необратимые и обратимые процессы

Процессы, протекающие в одном направлении до полного превращения исходных веществ, называются *необратимыми*. Процессы, протекающие в двух направлениях (за счет взаимодействия продуктов реакции), называются *обратимыми*.

Примерами реакций, протекающих с очень высокой степенью превращения исходных веществ в конечные продукты, могут служить: взаимодействие в растворе хлорида бария и сульфата натрия, едкого натра с соляной кислотой. Это примеры лишь практически необратимых процессов, так как и BaSO_4 несколько растворим, и H_2O в

некоторой мере диссоциирует. Примерами совершенно необратимых процессов являются реакции:



В обычных условиях нельзя получить бертолетову соль непосредственно из хлорида калия и кислорода, также невозможен синтез азидов свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ из простых веществ.

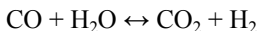
В обратимом процессе через некоторое время устанавливается *равновесие*. **Равновесным состоянием** называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянных внешних условиях не изменяется во времени. **Истинное равновесие** является динамическим – протекают процессы в прямом и обратном направлении. Истинное (устойчивое) равновесие характеризуется следующими признаками:

а) при отсутствии внешних воздействий состояние системы остается неизменным во времени;

б) система следует за изменением внешних воздействий, сколь бы малы они ни были;

в) состояние системы будет одинаковым независимо от того, с какой стороны она приходит к равновесию.

Примером системы, находящейся в истинном химическом равновесии, может служить эквимольная смесь газов CO_2 , H_2 , CO и H_2O , находящаяся над катализатором при 1083 К. Это соотношение между реагентами сохраняется сколь угодно долго. Повышение температуры сместит равновесие экзотермической реакции

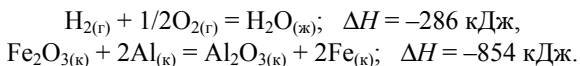


влево, охлаждение вызовет сдвиг равновесия вправо. Если же восстановить первоначальную температуру, то система вернется в исходное состояние.

От истинного равновесия следует отличать **кажущееся** равновесие, которое называют также **заторможенным равновесием**. В сущности это состояние нельзя называть равновесным, так как оно только по одному признаку тождественно истинному равновесию – по неизменности состояния во времени.

Так, могут существовать сколь угодно долго гремучая смесь (H_2 с O_2) и термит (смесь Al с Fe_2O_3) в условиях, когда каждая из этих пар

веществ реакционноспособна. Но достаточно в гремучую смесь ввести платинированный асбест, а термит поджечь, как начнется энергичное взаимодействие. Происходят односторонние процессы, сопровождающиеся большим выделением теплоты:



3.6. Критерий направления процесса. Энергия Гиббса

Величина ΔH характеризуется стремлением частиц к объединению в более крупные сочетания, а величина ΔS отражает противоположную тенденцию – стремление к беспорядочному расположению частиц. С одной стороны, частицы вещества вследствие стремления системы к состоянию с минимальной энергией стремятся сблизиться, взаимодействуя друг с другом, и дать прочные агрегаты, заняв при этом минимальный объем. С другой стороны, тепловое движение вызывает разброс частиц, распространяя их на возможно больший объём (в частности, при растворении оно приводит к выравниванию концентраций).

Химическое равновесие с количественной стороны характеризуется так называемой **константой химического равновесия**. Подробно об этой *термодинамической характеристике* будет сказано в разделе 4.5.

Каждая из этих противоположных тенденций, вызываемых величинами ΔH и ΔS , зависят от природы вещества и условий протекания процесса (температура, давление и т. д.). Поскольку ΔH измеряется в кДж/моль, а ΔS – в Дж/моль·К, то для количественного сопоставления указанных тенденций нужно выразить характеризующие их факторы в одинаковых единицах измерения. Такое преобразование можно осуществить, умножив ΔS на T . Произведение $T\Delta S$ (кДж/моль) является *энтропийным фактором* процесса, ΔH – *энтальпийным фактором*.

В состоянии равновесия, когда обе тенденции одинаковы, т. е. энтальпийный ΔH и энтропийный ΔS факторы компенсируют друг друга, справедливо равенство

$$\Delta H = T\Delta S. \quad (3.16)$$

Уравнение (3.17) относится и к фазовым равновесиям, и к химическим реакциям.

Для решения вопроса о возможности протекания реакции необходим количественный критерий принципиальной возможности осуществления процесса. В механике большое значение имеет принцип стремления потенциальной энергии к минимуму. Тенденция тела к перемещению сверху вниз определяется разностью уровней в его начальном и конечном положениях. Движение прекращается, когда гравитационный потенциал достигает минимума.

Химические процессы также характеризуются своим потенциалом. Подобно механическому (гравитационному) он уменьшается в самопроизвольно протекающих процессах. Потенциал, являющийся движущийся силой химических процессов, протекающих при $P, T = \text{const}$, принято называть изобарно-изотермическим потенциалом, или ради краткости, изобарным потенциалом. Его обозначают буквой G в честь американского ученого Гиббса, который ввел в термодинамику эту функцию.

Эту величину также называют **энергией Гиббса**³⁸. Условием принципиальной возможности осуществления процесса, т. е. возможности самопроизвольного (без затрат работы) протекания реакции в прямом направлении, является неравенство

$$\Delta G_{P, T} < 0. \quad (3.17)$$

Чем больше химическое сродство реагентов, т. е. чем более отдалена совокупность данных веществ от состояния равновесия (для химически обратимых процессов), тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше убыль ΔG .

Если рассматриваемая реакция осуществима в прямом направлении, то в обратном направлении при данных P, T (и концентрациях веществ для реакций в растворах) она протекать не может, так как в этом случае неравенство

$$\Delta G_{P, T} > 0 \quad (3.18)$$

является признаком *принципиальной невозможности процесса*.

³⁸ Гиббс Джозайя Уиллард (1839–1903) – американский физикохимик и математик, член Национальной АН США (1879). Один из основоположников термодинамики. Разработал теорию термодинамических потенциалов, изучил условия равновесия гетерогенных систем. Заложил основы термодинамики поверхностных явлений и электрохимических процессов; ввёл понятие адсорбции.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшее изменение энергии Гиббса происходить не будет, т. е.

$$\Delta G = 0. \quad (3.19)$$

Итак, критерием протекания процесса – мерой химического сродства, является убыль G , т. е. – ΔG . Таким образом, для совокупности веществ при данных температуре и давлении (концентрации) мерой химического сродства будет величина ΔG . Это движущая сила процесса. Чем более отрицательна величина ΔG , тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционно-способна.

Прогноз возможности или невозможности протекания процесса по величине ΔG совершенно не зависит от механизма реакции, ибо величина ΔG равна разности значений G продуктов реакции и начальных веществ, т. е. подобно ΔH не зависит от пути процесса.

Величина ΔG связана с ΔH и ΔS соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.20)$$

часто называемым *уравнением Гиббса*.

При расчетах изменения энергии Гиббса в стандартных условиях используют формулу

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ},$$

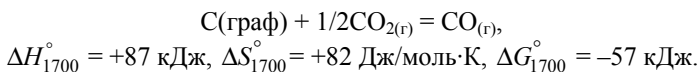
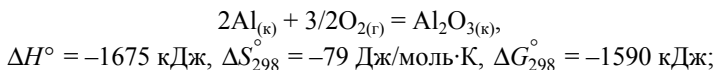
в которой ΔH° рассчитывается по первому следствию из закона Гесса, а изменение энтропии – по значениям энтропии веществ S_{298}° , приводимых в термодинамических таблицах.

В соответствии с уравнением (3.20) самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, т. е. когда

$$\Delta H < 0 \text{ и } \Delta S > 0.$$

При других сочетаниях характера изменений ΔH и ΔS возможность протекания процесса определяет либо энтальпийный фактор

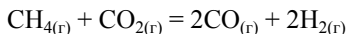
(ΔH), либо энтропийный фактор (ΔS). Рассмотрим две следующие реакции:



Первая реакция экзотермическая, протекает с уменьшением объема. Возможность протекания этой реакции ($\Delta G < 0$) определяется энтальпийным фактором, который перекрывает противодействие энтропийной составляющей.

Вторая реакция эндотермическая, протекает с увеличением объема. Возможность протекания её ($\Delta G < 0$), наоборот, определяется энтропийным фактором. При высокой температуре энтропийный фактор (стремление и разъединение частиц) перекрывает энтальпийный фактор (стремление к образованию прочных связей), и реакция, начавшись, может далее протекать самопроизвольно.

Ранее считали, что мерой химического сродства является тепловой эффект реакции (принцип Бергто³⁹). Этот критерий (ΔH) и удобен, так как тепловой эффект легко измерить, и, на первый взгляд, правдоподобен. Действительно, чем больше выделится теплоты в ходе реакции, тем, казалось бы, «охотнее» вещества вступают в неё, тем прочнее образующиеся продукты и полнее протекает процесс. В самом деле большинство реакций, самопроизвольно протекающих при комнатной температуре, являются экзотермическими. Однако чем выше температура, тем все чаще встречаются самопроизвольные процессы, сопровождающиеся, вопреки принципу Бергто, не выделением, а поглощением теплоты. Так, реакция



при $T = 1300 \text{ К}$ протекает слева направо ($\Delta G < 0$), хотя для нее при этой температуре тепловой эффект имеет большое положительное значение ($\Delta H = +259 \text{ кДж}$). Значит, самопроизвольно протекающие

³⁹ Бергто Пьер Эжен Марселен (1827–1907) – французский химик, член Парижской АН (1873). Основные области научных исследований – органическая, термо- и биохимия, история химии. Выдвинул принцип, согласно которому все самопроизвольные процессы протекают в направлении большего теплообразования. Ввёл понятия об экзотермических и эндотермических реакциях.

эндотермические реакции и химическая обратимость многих процессов – это факты, свидетельствующие о том, что в общем случае тепловой эффект реакции не является мерой, выражающей стремление веществ к взаимодействию. Так как значение второго члена правой части уравнения (3.21) тем меньше, чем ниже температура, то понятно, что при достаточно низких температурах им можно пренебречь, т. е. судить о направлении процесса можно непосредственно по его тепловому эффекту. Это означает, что пользоваться принципом Бергло можно только для процессов, протекающих при низких температурах. Для процессов, протекающих при высоких температурах, второй член может стать настолько значительным, что ΔG и ΔH могут отличаться не только по абсолютной величине, но и по знаку. В этих случаях будет наблюдаться противоречие принципу Бергло: для экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), когда $T \gg 0$ и $\Delta S \ll 0$, то $T\Delta S \ll 0$ и $\Delta G > 0$.

При достаточно высоких температурах все химические соединения разлагаются, хотя процессы их распада эндотермичны ($\Delta H > 0$); уже из этого примера видна роль энтропийного фактора.

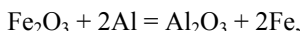
Вывод о том, что любой самопроизвольный процесс проходит с уменьшением изобарно-изотермического потенциала, является следствием, вытекающим из второго начала термодинамики. Для второго начала предложено несколько формулировок, но в качестве основной и исходной обычно принимается *следующая: теплота не может самопроизвольно переходить от холодного тела к нагретому.*

Заключение о возможности самопроизвольного протекания процесса ($\Delta G < 0$) ещё не означает, что в действительности процесс будет протекать. При исследовании возможности осуществления процесса кроме термодинамических данных необходимо учитывать и кинетические и искать способы ускорения (а иногда замедления) реакции. В следующей главе будет рассмотрено учение о скорости химической реакции и её зависимости от различных факторов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Известно, что связи в молекулах N_2 и H_2 прочнее связей в молекуле NH_3 . Чем объяснить, что реакция образования аммиака из простых веществ протекает?

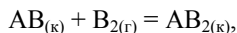
2. Вычислите ΔH° реакции



если $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -222,2$ кДж/моль и $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675$ кДж/моль.

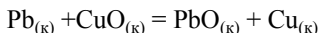
Ответ: $-852,8$ кДж.

3. Определите знаки ΔH° , ΔS° и ΔG° для реакции



протекающей в прямом направлении при 298 К. Каким образом будет изменяться ΔG° при увеличении температуры?

4. Рассчитайте значение ΔG° реакции



и установите, в каком направлении она будет протекать самопроизвольно в стандартных условиях при 298 К.

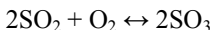
Термодинамические характеристики:

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , кДж/моль
$\text{Pb}_{(\text{к})}$	0	64,9
$\text{CuO}_{(\text{к})}$	-162	42,6
$\text{PbO}_{(\text{к})}$	-219,3	66,1
$\text{Cu}_{(\text{к})}$	0	33,3

Ответ: $-59,2$ кДж.

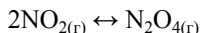
5. Назовите факторы, позволяющие смещать равновесие, не изменяя константы равновесия.

6. С увеличением температуры равновесие реакции



смещается влево. Каков знак ΔH° этой реакции?

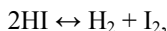
7. Вычислите температуру, при которой константа равновесия реакции



равна единице. Изменения ΔH° и ΔS° с температурой не учитывайте.

Ответ: 319 К.

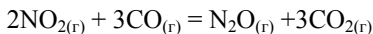
8. Определите равновесную концентрацию водорода в системе



если исходная концентрация йодоводорода составляла 0,05 моль/л, а константа равновесия $K = 0,2$.

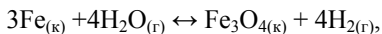
Ответ: $2,6 \cdot 10^{-2}$.

9. При некоторой температуре реакция



протекает слева направо. Как изменится константа равновесия этой реакции при понижении температуры?

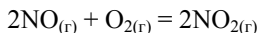
10. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы



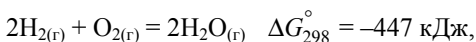
если: а) увеличить концентрацию водорода; б) уменьшить концентрацию паров воды?

ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В предыдущей главе был рассмотрен вопрос о принципиальной осуществимости процесса. Теперь необходимо рассмотреть закономерности, характерные для скоростей процессов. Это важно по следующим соображениям. В общем случае нельзя считать, что чем дальше реагенты находятся от состояния равновесия, т. е. чем отрицательнее ΔG , тем быстрее оно будет достигнуто: между скоростью достижения равновесия и его положением никакой однозначной зависимости нет. Так, хотя для реакции



изменение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^{\circ} = -70$ кДж, а для реакции



первая реакция, в отличие от второй, протекает очень быстро при обычной температуре.

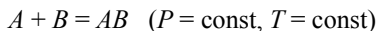
Химическая кинетика – учение о скоростях и механизмах химических реакций. В гомогенной системе реакция протекает в объеме фазы. В гетерогенных системах реакция протекает на границе раздела фаз. Гомогенными реакциями являются, например, процессы в растворах, гетерогенными – реакции на границе раздела «газ – твердое вещество».

4.1. Скорость химической реакции.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции – это количество элементарных актов взаимодействия за единицу времени. Так как при взаимодействии изменяются концентрации реагирующих веществ, скорость реакции обычно измеряют изменением концентрации реагентов или продуктов реакции в единицу времени.

Для реакции



средняя скорость может быть вычислена следующим образом:

$$\bar{v}_A = \frac{C_1 - C_0}{t_1 - t_0} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}, \quad (4.1)$$

где C_1 и C_0 – концентрации вещества A в моменты времени t_1 и t_0 соответственно. Индекс A означает, что скорость реакции определена

по изменению (уменьшению) концентрации вещества А. Именно на уменьшение концентрации указывает знак (-). Можно определить среднюю скорость реакции и по изменению, в частности по увеличению, концентрации вещества АВ:

$$\bar{v}_{AB} = + \frac{\Delta C_{AB}}{\Delta t}, \quad (4.2)$$

где ΔC_{AB} – увеличение концентрации продукта реакции АВ за промежуток времени Δt .

Средняя скорость реакции может быть найдена графически по тангенсу угла наклона прямой в координатах «концентрация – время» (рис. 4.1).

$$v = \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (4.3)$$

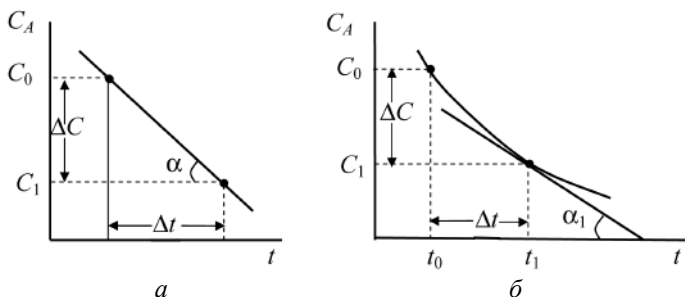


Рис. 4.1. Зависимость концентрации реагирующих веществ от времени: *а* – линейный процесс; *б* – нелинейный процесс.

В случае линейной зависимости концентрации от времени (рис. 4.1*а*) средняя скорость является одновременно и истинной скоростью процесса.

Если имеет место нелинейная зависимость концентрации от времени (рис. 4.1*б*), средняя скорость является грубым приближением.

В этом случае надо определять истинную скорость процесса. Чем меньше промежуток времени Δt , тем ближе значение скорости процесса к ее истинному значению в момент времени t .

Истинная скорость v_A равна первой производной от концентрации по времени и определяется тангенсом угла наклона касательной к кинетической кривой в точке, соответствующей данному моменту времени.

$$v_A = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right) = \frac{dC_A}{dt} = \operatorname{tg} \alpha_1. \quad (4.4)$$

Скорость химической реакции имеет размерность моль/л·время (с, мин, ч). Скорость реакции зависит от многих факторов. На нее влияют природа реагирующих веществ, их концентрация, давление (для реакций с участием газов), температура, катализатор, степень измельчения (для реакций с участием твердых веществ, среда (для реакций в растворах), интенсивность света (в фотохимических реакций) и др. В частности, если реакция протекает в гетерогенной фазе, то скорость такой реакции равна изменению количества вещества Δv , вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени Δt на единицу поверхности раздела фаз S :

$$v = \pm \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{время}}. \quad (4.5)$$

Иными словами скорость гетерогенной реакции зависит от степени измельчения твердой фазы.

Основными параметрами, которые нужно учитывать при изучении химической кинетики, являются концентрация реагентов, температура и действие катализатора.

4.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Основным законом химической кинетики является открытый в 1867 г. Гульдбергом⁴⁰ и Вааге⁴¹ при участии русского ученого Н. Н. Бекетова⁴² **закон действия масс**, согласно которому

⁴⁰ Гульдберг Като Максимилиан (1836–1902) – норвежский физикохимик и математик. Основные научные работы – в области химической кинетики и термодинамики. Совместно с П. Вааге открыл закон действующих масс и исследовал условия равновесия. Ввёл в физику и химию понятие идеального твердого вещества, аналогичное понятию идеального газа. Автор учебников по теоретической и прикладной математике.

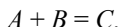
⁴¹ Вааге Петер (1833–1900) – норвежский физикохимик и минералог. С 1861 г. работал в университете в Кристиании (с 1862 г. – профессор). Научные работы относятся к химической кинетике и термодинамике. Совместно с К. М. Гульдбергом открыл закон действующих масс. Написал руководства по общей и аналитической химии.

⁴² Бекетов Николай Николаевич (1826–1911) – русский физикохимик, академик Петербургской АН (1886). Один из основоположников физической химии. Открыл способность магния и цинка вытеснять другие металлы из солей. Выдвинул ряд теоретических положений о зависимости направления реакций от энергетического состояния реагентов и внешних условий. Прочитал первый курс лекций по физической химии.

скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, выраженными не-большими числами.

В простейших случаях, когда реакция идет в одну стадию и уравнение отражает истинный ход процесса, показатели степеней в законе действия масс представляют собой стехиометрические коэффициенты.

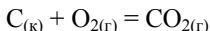
Рассмотрим реакцию, протекающую в гомогенной среде:



Скорость взаимодействия этих веществ, согласно закону действия масс, выразится соотношением

$$v = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (4.6)$$

где k – константа скорости реакции, $[A]$, $[B]$ – концентрации веществ A и B . Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют **кинетическим уравнением**. Константа скорости k есть величина, постоянная при данной температуре, не зависящая от концентраций реагирующих веществ. Для вычисления константы скорости следует определить скорость реакции при равенстве единице всех концентраций (или парциальных давлений газов) или подобрать концентрации реагентов, чтобы их произведение было равно единице. В этом случае скорость численно равна константе скорости реакции. Для реакции в гетерогенной фазе:



кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot [O_2] \text{ или } v = k \cdot P_{O_2},$$

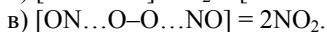
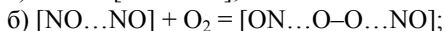
где P_{O_2} – парциальное (индивидуальное) давление кислорода в газовой фазе. В этом случае скорость не зависит от концентрации твердой фазы – углерода, а зависит лишь от степени его измельчения.

Молекулярность реакции – число молекул, принимающих участие в элементарном акте реакции. Реакция $I_2 = 2I$ – мономолекулярна, $H_2 + I_2 = 2HI$ – бимолекулярна. Реакция $2NO + O_2 = 2NO_2$ должна была бы быть тримолекулярной, однако трудно представить,

чтобы одновременно столкнулись три молекулы. Тримолекулярные реакции редки, а четырехмолекулярные неизвестны.

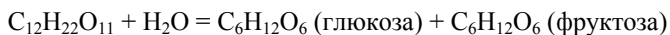
Порядок реакции – сумма показателей степеней концентрации реагентов в кинетическом уравнении; он определяет характер зависимости скорости от концентрации. Диссоциация молекулы йода на атомы $I_2 = 2I$ представляет собой реакцию первого порядка, так как кинетическое уравнение имеет вид $v = k \cdot [I_2]^1$. Образование йодоводорода из элементов $H_2 + I_2 = 2HI$ – реакция второго порядка ($v = k \cdot [H_2]^1 \cdot [I_2]^1$). Во многих случаях процесс может складываться из различных элементарных актов, происходящих последовательно или параллельно. В этом случае уравнение химической реакции отражает лишь суммарный эффект этих взаимодействий, совершенно не раскрывая механизмов процесса, и порядок реакции не совпадает с её молекулярностью.

Не зная механизмы процесса, можно было бы предположить, что реакция $2NO + O_2 = 2NO_2$ – 3-го порядка. Но в действительности она протекает в несколько стадий:



Скорость химической реакции определяется скоростью самой медленной стадии, или, иными словами, самая медленная стадия лимитирует скорость протекания всего процесса. В нашем примере с наименьшей скоростью протекает реакция а) и, значит, скорость процесса в целом определяется именно этой стадией, протекающей по 2-му порядку. Значит, рассмотренная реакция есть реакция 2-го порядка.

В реакции с двумя реагентами при большом избытке одного из них порядок определяется главным образом участием в реакции второго реагента. Так, в реакции гидролиза тростникового сахара:



уменьшением концентрации воды в ходе процесса можно пренебречь (вследствие того, что она находится значительном избытке по отношению к сахару) и кинетическое уравнение приобретает вид:

$$v = K \cdot [C_{12}H_{22}O_{11}].$$

Поэтому реакция гидролиза тростникового сахара – реакция 1-го порядка.

4.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Опытные данные свидетельствуют о справедливости **правила Вант-Гоффа**⁴³ (1884): при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции увеличивается в 2–4 раза. Правило Вант-Гоффа можно выразить соотношением

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.7)$$

где v_{t_1} и v_{t_2} – скорости реакции при температурах t_1 и t_2 соответственно; γ – температурный коэффициент скорости реакции, равный 2÷4.

Значительное ускорение процесса при нагревании, казалось бы, можно объяснить учащением соударений реагирующих частиц. Однако это предположение не подтверждается. Действительно, в соответствии с кинетической теорией газов при повышении температуры от 273 до 373 К число соударений возрастет всего в $\sqrt{\frac{373}{273}} = 1,2$ раза.

Очевидно, основную причину сильного влияния температуры следует искать в другом. Большинство соударений молекул не приводит к химическому взаимодействию между ними: столкнувшись, они разлетаются в разные стороны, как упругие шары. Для осуществления элементарного акта реакции необходимо, чтобы электронные оболочки атомов реагентов, преодолевая взаимное отталкивание, вторглись одна в другую, что вызовет разрыв старых связей и возникновение новых, т. е. химическое превращение вещества. На это нужна дополнительная энергия. Поэтому лишь молекулы, обладающие избытком энергии по сравнению со средним запасом энергии всех молекул, могут преодолеть такой «энергетический барьер», чтобы между ними произошла химическая реакция. Молекулы с повышенным запасом энергии, достаточным для осуществления акта реакции, называются *активными*. Именно соударения активных молекул приводят к образованию продукта реакции. С ростом температуры возрастает именно число активных молекул, иными словами, число активных соударений растет гораздо быстрее, чем общее число соударений.

⁴³ Вант-Гофф Якоб Хендрик (1826–1911) – голландский физикохимик, один из основоположников физической химии. Многочисленные работы по химической термодинамике – влияние температуры на химическое равновесие, теория осмотического давления и др. Известно правило о зависимости скорости реакции от температуры. Нобелевская премия (1901).

Минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы столкновения между ними были активными, т. е. приводили к образованию продукта реакции, называется **энергией активации**. Энергия активации обозначается E_a и выражается в кДж/моль. Для большинства химических реакций энергия активации составляет от 40 до 350 кДж/моль. Основываясь на огромном разрыве между общим числом столкновений и активными столкновениями, приводящими к образованию продукта реакции, а также на характере зависимости скорости реакции от температуры, шведский ученый Аррениус⁴⁴ (1889) предложил уравнение, выражающее зависимость константы скорости от температуры:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4.8)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, характеризующий общее число соударений (фактор частоты); e – основание натурального логарифма; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Как следует из уравнения (4.8), с увеличением энергии активации скорость реакции понижается, и наоборот. Но не только энергия активации влияет на скорость реакции. Большую роль играют размеры молекул, а также место расположения реакционноспособных атомов или групп атомов в молекуле. Далеко не всякое столкновение молекул с энергией, равной или большей E_a , ведет к химическому взаимодействию. Для того чтобы отобразить влияние взаимной ориентации молекул в момент их столкновения, в уравнение Аррениуса вводят дополнительный множитель $e^{\frac{\Delta S}{R}}$, и соотношение (4.8) приобретает вид:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}, \quad (4.9)$$

где ΔS – энтропия активации. Множитель $e^{\frac{\Delta S}{R}}$ называется стерическим фактором или фактором вероятности. Стерический фактор может иметь различные значения. Встречаются реакции, у которых ве-

⁴⁴ Аррениус Ванте Август (1859–1927) – шведский физикохимик. Один из основоположников физической химии. Основные научные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических процессов. Высказал идею об электролитической диссоциации. Ввел понятие энергии активации и вывел уравнение зависимости константы скорости от различных факторов. Нобелевская премия (1903).

личина $e^{\frac{\Delta S}{R}}$ больше единицы или же очень мала (10^{-8}). Стерический фактор зависит от изменения энтропии в ходе реакции.

Активация молекул возможна при нагревании или растворении вещества, при поглощении квантов энергии, под действием ультразвука или электрического разряда.

Для объяснения природы активных молекул можно воспользоваться законом распределения молекул по их энергии (см. рис. 4.2). Площадь под каждой кривой равна общему числу молекул. Действительно,

$$\int_0^{\infty} \frac{dN}{dE} dE = N. \quad (4.10)$$

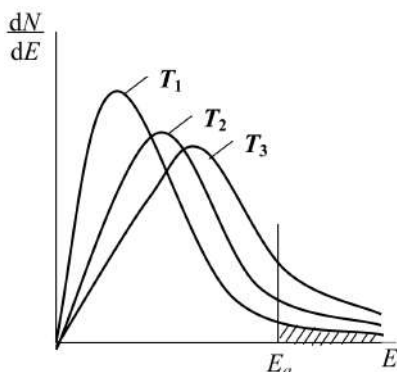


Рис. 4.2. Кривые распределения молекул по их энергии при разных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$)

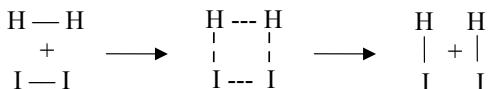
Реакционноспособными являются лишь те частицы, энергия которых отвечает некоторому минимуму E_a . Отвечающая этому минимуму энергия и есть энергия активации. Число реакционноспособных (активных) молекул равно

$$N_E = \int_{E_a}^{\infty} \frac{dN}{dE} dE \quad (4.11)$$

и графически выражается заштрихованной (под одной из кривых) на рисунке 4.2 площадью. Отношение этой площади ко всей площади равно доле активных молекул, которая в реакционной смеси обычно очень мала.

Поскольку в химических реакциях происходит разрыв одних связей и образование других, логично было бы предположить, что энергия активации равна энергии разрыва химической связи. Однако вычисление энергии активации показывает, что она всегда меньше энергии связей. Для создания возможности протекания реакции нет необходимости полностью разрывать связи атомов в молекуле, нужно только их несколько ослабить. Такое «расшатывание» связей происходит при образовании неустойчивого промежуточного соединения – **активированного комплекса**.

Образование активированного комплекса – процесс энергетически более выгодный, чем полный распад вступающих в реакцию молекул. Проанализируем обратную реакцию газообразных йода и водорода (рис. 4.3). Экспериментально определенная энергия активации прямой реакции $\bar{E}_{\text{эксп}}$ равна 170 кДж/моль. Если бы реакция проходила через взаимодействие атомов водорода и йода $\text{H}_{(\text{r})} + \text{I}_{(\text{r})} = \text{HI}_{(\text{r})}$ (путь реакции обозначен пунктирной линией), то для ее осуществления потребовалась бы энергия, по меньшей мере равная сумме энергий связи молекул H_2 и I_2 , которые равны соответственно 436 и 151 кДж/моль. Поэтому энергия активации $\bar{E}_{\text{выч}}$ должна быть равна $436 + 151 = 587$ кДж. При столь высокой энергии активации реакция проходила бы очень медленно даже при высокой температуре. В действительности же реакция протекает со значительной скоростью. Для устранения имеющегося противоречия можно предположить протекание реакции через образование промежуточного активированного комплекса H_2I_2 (путь реакции обозначен сплошной линией – рис. 4.3):



Активированный комплекс представляет собой укрупненную частицу, в которой связи у исходных молекул полностью не разорвались, а у продуктов реакций окончательно не сформировались. Энергию активации можно рассматривать как изменение энтальпии при образовании активированного комплекса из исходных веществ. Путь реакции с образованием активированного комплекса энергетически выгоден; при этом энергия активации меньше, чем в том случае, если реакция протекает посредством взаимодействия атомов. Уменьшение

энергии активации при прочих равных условиях приводит к увеличению скорости процесса.



Рис. 4.3. Энергетическая диаграмма реакции водорода и йода (энергия активации обозначена буквой E без индекса)

Из рисунка 4.3 видно, что энергия активации обратной реакции \bar{E} больше энергии активации прямой реакции $\bar{E}_{\text{эксп}}$ или \bar{E} (без индекса). Разность энергий активации прямой и обратной реакции представляет собой тепловой эффект реакции образования йодоводорода из простых веществ:

$$\bar{E} - \bar{E}_{\text{эксп}} = \Delta H; \Delta H < 0, \text{ реакция экзотермическая.}$$

Тот же результат получим, если сравним значения $H_{\text{исх}}$ и $H_{\text{кон}}$:

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{исх}}; \Delta H < 0.$$

Энергия активации реакции – важная её характеристика. Для вычисления энергии активации E_a необходимо знать константы скорости реакции при двух температурах; они определяются экспериментально.

Формула для расчета такова:

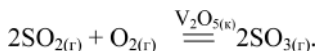
$$E_a = \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{(T_2 - T_1) \cdot 1000}. \quad (4.12)$$

В этой формуле k_{T_2} и k_{T_1} – константы скорости реакции при температурах ($^{\circ}\text{K}$) T_2 и T_1 соответственно; R – газовая постоянная.

4.4. Влияние катализатора

Катализатор – это вещество, которое изменяет скорость реакции, само оставаясь химически неизменным. Влияние катализатора на скорость химической реакции называется **катализом**. В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор и реагенты находятся в одной фазе и процесс протекает в ее объеме. Гомогенными катализаторами являются растворы кислот, щелочей, солей *d*-элементов. Примером гомогенного катализа может служить получение серной кислоты по нитрозному методу.

Если катализатор и реагенты находятся в разных фазах и процесс протекает на границе их раздела, то говорят о гетерогенном катализе. В качестве катализаторов при гетерогенном катализе часто используют переходные металлы, их оксиды и другие соединения. Например, оксид ванадия (V) является катализатором окисления сернистого газа в серный ангидрид:



Катализатор не влияет на истинное равновесие, поскольку он в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакцию. Катализатор лишь приближает достижение равновесия.

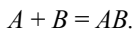
Очень распространенным катализатором является вода. Даже в виде следов она оказывает сильное каталитическое действие. Например, при полном ее отсутствии хлор не действует на металлы, фтороводород не разъедает стекло, натрий и фосфор не окисляются на воздухе. Можно сказать, что если бы вода внезапно исчезла из природы, наши представления о химических свойствах многих веществ были бы совершенно иными, чем в настоящее время.

Действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных продуктов и тем самым направляет процесс по новому реакционному пути. Обязательно должно соблюдаться условие $\Delta G < 0$. В целом можно сказать, что *катализатор, изменяя механизм процесса, снижает энергию активации*. Снижение энергии активации приводит к возрастанию доли реакционноспособных частиц и, следовательно, к ускорению процесса взаимодействия. Катализаторы, кото-

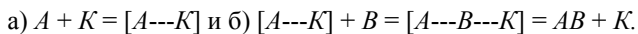
рые увеличивают скорость реакции, называются положительными. К ним относятся **ферменты** – биокатализаторы, которые ускоряют важные процессы, протекающие в организмах.

Известны также отрицательные катализаторы, их часто называют **ингибиторами**. Они связывают активированные промежуточные комплексы и тем самым препятствуют протеканию реакции по теоретически выгодному пути.

Для гомогенных реакций установлено, что катализатор образует с исходными реагентами промежуточные реакционноспособные продукты. Рассмотрим экзотермическую реакцию, медленно протекающую в отсутствие катализатора:



При добавлении катализатора K эта реакция идет в две быстро протекающие стадии:



Если энергия активации этих стадий ниже энергии активации процесса в отсутствие K , то общая скорость процесса значительно возрастает. На рисунке 4.4 показано изменение энергии реакционной системы в отсутствие катализатора (пунктирная линия) и с его участием. Видно, что энергии активации E_a' и E_a'' отдельных стадий реакции с участием катализатора меньше энергии активации E_a реакции в отсутствие катализатора. Значит, катализатор является положительным. Так как в уравнении Аррениуса (4.8) величина E находится в показателе степени, то даже сравнительно небольшое ее уменьшение под действием катализатора приведет к значительному увеличению константы скорости.

Более сложен механизм гетерогенного катализа. Необходимым условием в этом случае является адсорбция (поглощение) молекул реагентов поверхностью катализатора.

Кристаллическое вещество может служить катализатором, если атомы, составляющие его поверхность, располагаются таким образом, что молекулы реагентов укладываются между ними в нужном сочетании и с благоприятной ориентацией.

Процесс адсорбции протекает в несколько стадий. Начальными стадиями являются диффузия частиц исходных реагентов к катализатору и поглощение частиц его поверхностью (активированная ад-

сорбция). Последний процесс вызывает сближение молекул и повышение их химической активности, при этом под влиянием силового поля поверхностных атомов катализатора изменяется структура электронных оболочек молекул и, как следствие, понижается активационный (энергетический) барьер. В результате на катализаторе происходит реакция. Затем продукты взаимодействия покидают катализатор (десорбция) и, наконец, в результате диффузии переходят в объем. Таким образом, в гетерогенном катализе образуются промежуточные поверхностные соединения.

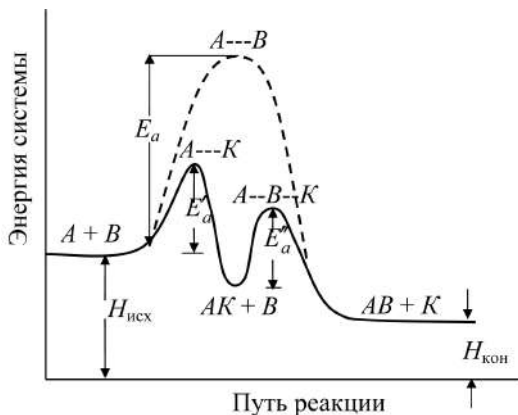


Рис. 4.4. Энергетическая диаграмма протекания реакции при гомогенном катализе

В настоящее время в представлениях о механизме гетерогенного катализа достигнуты большие успехи, позволившие предположить некоторые общие принципы выбора катализаторов для различных типов реакций. Важно отметить, что во многих случаях определяющим фактором в подборе катализаторов является положение элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Роль катализа в химии, химической и смежных с ней технологиях (нефтехимической, пищевой, перерабатывающей и др.) исключительно велика. Катализ позволяет интенсифицировать многие процессы при получении промышленных материалов с заданными свойствами, что является важным звеном в совершенствовании производств и технологий.

4.5. Константа химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Как указывалось в п. 3.5, константа химического равновесия является термодинамической характеристикой. Но в некоторых учебниках и учебных пособиях по общей и неорганической химии константа равновесия выводится не с термодинамических, а с кинетических позиций на основе закона действия масс. В данном изложении мы тоже будем использовать такой подход.

Рассмотрим обратную реакцию:



В начальный момент времени, когда концентрации вещества A и B максимальны, скорость наибольшая. С течением времени концентрации реагентов уменьшаются и скорость падает, но в любой момент времени она определяется уравнением

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[A][B], \quad (4.13)$$

в котором $v_{\text{пр}}$ – скорость прямой реакции, а $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции. Реакция между A и B приводит к образованию веществ D и F , молекулы которых при столкновении могут вновь дать вещества A и B . Чем выше концентрации D и F , тем вероятнее их взаимодействие и переход в вещества A и B . Скорость этого процесса назовем скоростью обратной реакции $v_{\text{обр}}$, а ее константу – константой скорости обратной реакции $k_{\text{обр}}$. Скорость обратной реакции описывается уравнением

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[D][F]. \quad (4.14)$$

В начальный момент времени, когда в реакционной системе нет веществ D и F , $v_{\text{обр}} = 0$; с течением времени $v_{\text{пр}}$ уменьшается, а $v_{\text{обр}}$ увеличивается. Изменение скоростей прямой и обратной реакций во времени представлено на рисунке 4.5. По мере протекания реакции наступает такой момент времени, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, кривые $v_{\text{пр}}$ и $v_{\text{обр}}$ сливаются в одну прямую линию, параллельную оси времени. Такое состояние системы называется состоянием **равновесия**. При равновесии концентрации всех участников реакции постоянны и не изменяются со временем, хотя одновременно осуществляются прямая и обратная реакции.

Концентрации (молярные) веществ в состоянии равновесия принято обозначать с индексом р. При равновесии

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}, \quad (4.15)$$

поэтому левые и правые части уравнений:

$$k_{\text{пр}}[A]_{\text{р}}[B]_{\text{р}} = k_{\text{обр}}[D]_{\text{р}}[F]_{\text{р}}.$$

Откуда получаем

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[D]_{\text{р}}[F]_{\text{р}}}{[A]_{\text{р}}[B]_{\text{р}}}.$$

Отношение двух постоянных величин $\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$ есть также величина постоянная. Ее обозначают символом K и называют **константой химического равновесия**:

$$K = \frac{[D]_{\text{р}}[F]_{\text{р}}}{[A]_{\text{р}}[B]_{\text{р}}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}. \quad (4.16)$$

Итак, константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций.

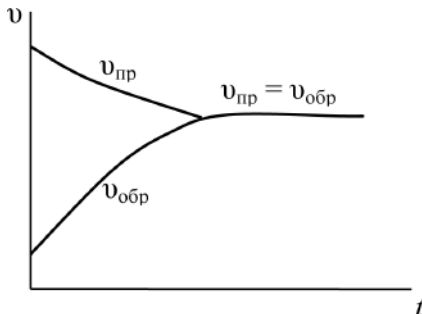
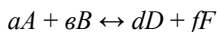


Рис. 4.5. Изменение скоростей прямой и обратной реакций во времени

Вообще, строго говоря, все химические реакции обратимы. Если в реакционной смеси анализ не обнаруживает присутствия продуктов реакции и если есть уверенность, что смесь равновесная, т. е. скорость реакции не заторможена, то говорят, что реакция не идет и ее

константа равновесия *бесконечно мала*. Наоборот, если после осуществления реакции в реакционной смеси не удастся обнаружить исходных веществ, то процесс считается необратимым и его константа равновесия *бесконечно велика*.

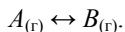
Для реакции в общем виде со стехиометрическими коэффициентами



выражение для константы химического равновесия будет иметь вид:

$$K = \frac{[D]_p^d [F]_p^f}{[A]_p^a [B]_p^e}. \quad (4.17)$$

Рассмотрим равновесную систему, реагенты которой находятся в газовой фазе:



Выражение для константы равновесия может быть представлено с помощью равновесных концентраций веществ:

$$K_c = \frac{[B]_p}{[A]_p},$$

где K_c – так называемая концентрационная константа равновесия.

Поскольку реагенты представляют собой газообразные вещества, то константу равновесия K_p можно выразить через парциальные давления:

$$K_p = \frac{P(B)}{P(A)},$$

где $P(A)$ и $P(B)$ – равновесное парциальное давление газа A и газа B соответственно.

Связь между концентрационной константой и константой, выраженной через давления, имеет вид:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v}, \quad (4.18)$$

где Δv – изменение числа молей газообразных продуктов в ходе реакции.

Ранее было показано, что константа скорости реакции связана с энергией активации и энтропией активации выражением (4.9). Ис-

пользуя указанную зависимость, а также выражение для величины ΔG (3.21), можно получить важное соотношение:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (4.19)$$

позволяющее по величине ΔG вычислить K , а затем, пользуясь (4.16), равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции. Формула (4.19) показывает, что константа равновесия не зависит от энергии активации. От нее зависит лишь время достижения состояния равновесия. Поэтому катализаторы не влияют на константу равновесия, а, снижая энергию активации и повышая энтропию активации, ускоряют достижение равновесия. *Константа равновесия зависит от температуры (не зависит от концентраций реагентов и продуктов реакции), от природы веществ, от изменения энтальпии и энтропии в процессе реакции.*

Зависимость константы равновесия от температуры

Из уравнения (4.19) следует, что

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}. \quad (4.20)$$

Подставляя в (4.20) значение ΔG из уравнения Гиббса (3.21), получаем

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (4.21)$$

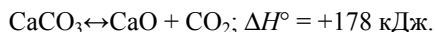
Из последнего уравнения следует, что если $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), то с повышением температуры логарифм константы равновесия, а значит, и сама константа равновесия уменьшается. И наоборот. Таким образом, *зависимость константы равновесия от температуры определяется знаком ΔH прямой реакции, т. е. реакции, идущей слева направо.*

Влияние изменения условий на положение равновесия определяется правилом, которое получило название **принципа Ле Шателье** (1884):

если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет это воздействие.

Система перейдет из одного состояния равновесия в другое, отвечающее новым условиям. Это связано с тем, что внешнее воздействие в разной степени изменяет скорость двух взаимно противоположных процессов.

Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта. **Степень** смещения равновесия определяется **абсолютной величиной** теплового эффекта. Повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры приводит к противоположному результату: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением теплоты. Чем больше ΔH , тем значительнее влияние температуры, наоборот, если ΔH близко к нулю, то температура практически не влияет на равновесие. Примером реакции, равновесие которой при нагревании смещается вправо, является разложение карбоната кальция

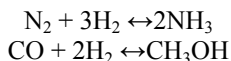


Наоборот, равновесие

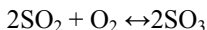


при повышении температуры смещается влево. Положение принципа Ле Шателье (смещение равновесия при изменении температуры) полностью согласуется с выводом, сделанным на основе анализа уравнения (4.21).

В соответствии с принципом Ле Шателье сжатие смещает химическое равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема, а понижение давления вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. Таким образом, направление смещения определяется знаком ΔV . Очевидно, при вычислении ΔV можно пренебречь объемом негazoобразных веществ. Для определения степени смещения равновесия надо знать абсолютную величину ΔV . Так, если на реакции:

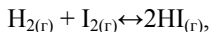


повышение давления влияет практически одинаково (ΔV соответствует 2 моль), то для реакции



его действие окажется менее эффективным (ΔV равно 1 моль).

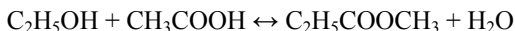
Наконец, изменение давления не повлияет на смещение (сдвиг) равновесия в системе



так как $\Delta V = 0$.

На основании принципа Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества вызывает смещение равновесия вправо, добавление продукта реакции способствует смещению равновесия влево.

Во многих случаях смещение равновесия вправо можно осуществить удалением продуктов из зоны реакции, связывая их в малодиссоциирующие, малорастворимые или летучие вещества. Так, введение в равновесную систему



водоотнимающих веществ, например H_2SO_4 , позволяет сместить равновесие в сторону образования сложного эфира.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Дайте определение скорости химической реакции. Что такое скорость реакции в данный момент времени и средняя скорость за определенный промежуток времени?

2. Напишите выражение для скорости реакций, протекающих по схеме $\text{A} + 2\text{B} = \text{AB}_2$, если: а) А и В – газообразные вещества; б) А и В – вещества, находящиеся в растворе; в) А – твердое вещество, а В – газ или вещество, находящиеся в растворе.

3. Укажите, когда скорость химической реакции действительно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

4. Две реакции при 20°C протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости γ первой реакции равен 2,2, а второй – 2,7. Вычислите отношение скоростей этих реакций при 90°C .

Ответ: 4,19.

5. При повышении температуры от 285 до 310 К скорость некоторой реакции увеличилась в 2,7 раза. Вычислите энергию активации реакции.

Ответ: 29,1 кДж/моль.

6. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции γ , если константа скорости её при 80°C составляет $5,88 \cdot 10^{-4}$, а при 130°C – $6,70 \cdot 10^{-2}$.

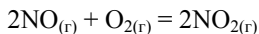
Ответ: 2,58.

7. Дайте определение понятиям «молекулярность реакции», «порядок реакции». Приведите примеры двух реакций, для одной из которых эти характеристики совпадают, а для другой – отличаются друг от друга.

8. Как вы считаете, существуют ли реакции нулевого и дробного порядка? Ответ мотивируйте.

9. В чем состоит механизм действия катализатора реакции, протекающей в гомогенной среде?

10. Экспериментально установлено, что реакция



протекает по 2-му порядку, хотя сумма показателей степеней в уравнении закона скорости равна трём. С чем связано это кажущееся противоречие?

11. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 310 К, если энергию активации уменьшить на 5,2 кДж/моль?

Ответ: в 7,5 раза.

12. Для обратимого процесса



энергия активации прямой реакции \bar{E}_a больше энергии активации обратной реакции \bar{E}_a . Каков знак величины ΔH° прямой реакции?

13. При нагревании от 10 до 20°C скорость некоторой реакции увеличилась в 2,8 раза. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру от 50 до 60°C?

Ответ: в 2,16 раза.

ГЛАВА 5. РАСТВОРЫ

5.1. Дисперсные системы

Если в каком-либо веществе (среде) распределено в виде очень мелких частиц другое вещество, то такая система называется **дисперсной**. Дисперсная система состоит из дисперсной фазы – распределяемого вещества и дисперсионной среды – растворителя. В зависимости от агрегатного состояния распределяемого вещества и среды возможны следующие 9 типов дисперсных систем (г – газообразное состояние, ж – жидкое, т – твердое; первая буква относится к распределяемому веществу, вторая – к среде):

- | | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 1) г + г; | 4) г + ж; | 7) г + т; |
| 2) ж + г; | 5) ж + ж; | 8) ж + т; |
| 3) т + г; | 6) т + ж; | 9) т + т. |

Свойства дисперсных систем, в первую очередь их устойчивость, сильно зависят от размеров распределенных частиц. Если последние очень велики по сравнению с размерами молекул, дисперсные системы непрочны и распределенное вещество сравнительно быстро оседает вниз или (в зависимости от плотности среды) поднимается вверх. Подобные малоустойчивые дисперсные системы со сравнительно крупными распределенными частицами называются **взвесями** (или грубодисперсными системами). Наоборот, если распределенное вещество находится в состоянии молекулярного раздробления, системы получаются весьма устойчивые, не разделяющиеся при сколь угодно долгом стоянии. Такие системы называются **истинными** растворами (обычно – просто растворами). Наконец, промежуточную область занимают так называемые **коллоидные** растворы, в которых размеры распределенных частиц находятся между размерами частиц взвесей и истинных растворов. Хотя резких границ между рассматриваемыми областями не существует, однако приближенно можно считать взвесьями системы с диаметрами распределенных частиц более 10^{-7} м, а истинными растворами – с размерами менее 10^{-9} м. Размеры частиц коллоидных растворов составляют 10^{-7} – 10^{-9} м.

Взвеси обычно встречаются либо в виде **суспензий** – твердые частицы в жидкостях, либо в виде **эмульсий** – жидкие частицы одного вещества в другом жидком веществе (при сохранении гетерогенности). Суспензии получаются, например, при взбалтывании глины в воде. Примером эмульсии может служить молоко, в котором мелкие шарики

масла плавают в жидкости. Примером коллоидных систем служат растворы клея и желатины (система ж – ж), туман и дым (аэрозоли, системы т – г и ж – г), некоторые цветные стекла (система т – т).

Коллоидные растворы отличаются от истинных тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий свет и делают заметным путь пропущенного светового луча (эффект Тиндаля). Дисперсные системы, в частности коллоидные растворы изучает наука, называемая «коллоидная химия». Это наука, воплотившая в себе положения и закономерности химии, физики, биологии. Играет большую роль в современной нанотехнологии, медицине, технологии производства сырья и продуктов питания.

5.2. Истинные растворы.

Физическая и сольватная теории растворов

Раствором называется гомогенная и термодинамически равновесная система, состоящая из двух или более компонентов, соотношения между которыми могут изменяться в широких пределах.

Истинные растворы характеризуются отсутствием поверхности раздела между составными частями раствора, одинаковым составом и свойствами по всему объему. В качестве компонентов выступают химически индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из раствора методами кристаллизации, экстракции и др. Смешением их можно вновь получить растворы любого допустимого состава. Растворы состоят из растворителя и растворенного вещества (веществ). Растворенным веществом считают тот из компонентов, который при обычных условиях находится в агрегатном состоянии, отличном от раствора. Если одним из компонентов раствора является жидкость, а другими – газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость. В других случаях растворителем считают тот компонент, количество которого преобладает в данной системе. Электролиты⁴⁵ в растворах, например серная кислота в воде, всегда рассматриваются как растворенные вещества, независимо от их количества.

Наибольшее практическое значение имеют растворы, в которых растворителем является жидкость. В этих растворах обычно протекает большинство реакций, так как они создают благоприятные условия как для перемещения молекул, так и для тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия.

⁴⁵ Электролитами называются вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток (см. гл. 6).

Особое место в жизни человека и в природе играют водные растворы. Вода – наиболее доступный растворитель и обладает в значительной степени уникальными физико-химическими свойствами. Чтобы предотвратить загрязнение окружающей среды промышленными отходами, необходима самая тщательная очистка воды после выполнения ею роли растворителя, что значительно поднимает ее стоимость. Поэтому все более широкое применение находят неводные и смешанные растворители с большим набором специфических свойств. Успешное применение неводных растворителей способствует решению проблем охраны окружающей среды, созданию экологически чистой технологии по замкнутому циклу с использованием циркуляции и регенерации, а также многих других практически важных вопросов.

По ряду признаков растворы могут быть расценены как физические системы. Некоторые свойства растворов, например осмотическое давление, понижение температуры затвердевания и другие (см. п. 5.4), зависят не от природы растворенного вещества, а от числа частиц, находящихся в растворе. Эти факты позволили сформировавшейся к концу XIX в. *физической теории растворов* рассматривать их как смеси и отрицать *химическое* взаимодействие растворителя с растворяемым веществом.

Д. И. Менделеев в работах «Рассуждение о соединении спирта с водой» (1865) и «Исследование растворов по удельному весу» (1887) пришел к противоположному выводу о том, что растворитель не является индифферентной средой, а взаимодействует с растворяемым веществом (**химическая**, или **сольватная**, теория).

Действительно, растворение в воде спирта или серной кислоты ведет к разогреванию раствора, что указывает на взаимодействие компонентов раствора. Помимо энергетического эффекта, растворение веществ в ряде случаев сопровождается сжатием растворов (**явление контракции**) за счет образования продуктов взаимодействия (см. п. 5.3). Наконец, окраска раствора CuSO_4 обуславливается гидратированными ионами Cu^{2+} (представление о гидратации ввел И. А. Каблуков)⁴⁶. Гидратированные частицы настолько прочны, что при выделении из раствора в твердую фазу молекулы воды входят в

⁴⁶ Каблуков Иван Алексеевич (1857–1942) – российский и советский физикохимик, почетный член АН СССР. Научные работы относятся в основном к электрохимии неводных растворов. Ввел представление о сольватации ионов. Положил начало сближению физической и химической теории растворов.

состав *кристаллогидратов* (см. далее) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, точнее, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Процесс взаимодействия растворителя с растворенным веществом называется **сольватацией**, а продукты взаимодействия – **сольватами**. Если растворителем является вода, процесс носит название «**гидратации**», а продукты – «**гидраты**». Изучение сольватов (гидратов) показало, что они представляют собой образование из молекул (рис. 5.1а) или молекул и ионов (рис. 5.1б, в), между которыми проявляются вандерваальсовы силы (особенно если молекулы полярны) либо возникают водородные и донорно-акцепторные связи, например при ионно-дипольном взаимодействии. В последнем случае ионы связаны с молекулами воды в аквакомплексы.

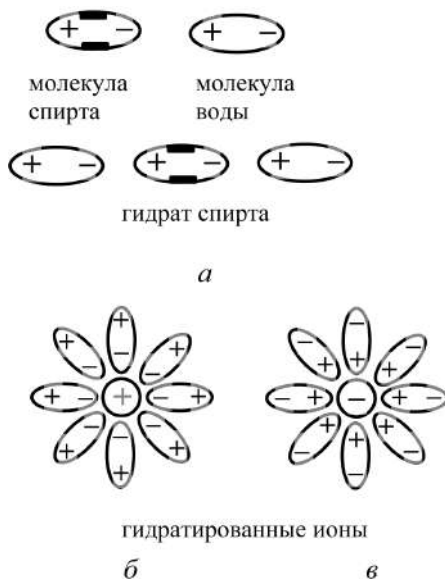
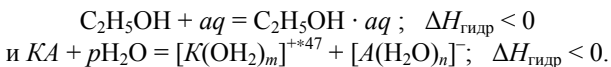


Рис. 5.1. Схема гидратации полярных молекул и ионов:
 а – межмолекулярное ориентационное взаимодействие;
 б, в – ионно-дипольное взаимодействие
 (б – донорно-акцепторное, в – за счет проявления водородных связей).

Из рисунка видно, что молекулы воды образуют так называемую **гидратную оболочку** вокруг центральной частицы (молекулы или

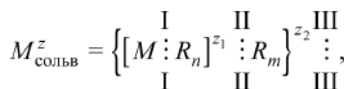
иона). Гидратация может быть описана с помощью уравнений, например:



где *aq* (произносится «аква») – неопределяемое (или большое) количество воды; *K* – однозарядный катион; *A* – однозарядный анион; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot aq$ – гидрат; $[K(\text{OH}_2)_m]^+$, $[A(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ – аквакомплексы; *m* и *n* – координационные числа гидратации, $m + n = p$; $\Delta H_{\text{гидр}}$ – теплота гидратации. В полярном растворителе, например воде, молекулы образуют структуру, подобную кристаллической, однако легко деформируемую и постоянно меняющуюся (структурированный растворитель). В зависимости от размера переходящего в раствор иона последний либо занимает место молекулы воды в каком-либо элементе структуры раствора, либо внедряется в полости – пустоты структурных элементов. И в том и в другом случае ион взаимодействует с определенным числом молекул растворителя, которые формируют его *первую гидратную сферу*.

Сольватация – экзотермический процесс. Сольваты (гидраты) не являются химическими соединениями, поскольку в гидратированных ионах и молекулах часто осуществляется только водородная связь либо связь, образованная слабыми вандерваальсовыми силами. Для ряда сольватов (гидратов) не сохраняется постоянный состав, он может меняться с изменением температуры и концентрации. В то время как химическое соединение имеет постоянный состав (см. Введение, п. 2.3). Сольваты – относительно нестойкие соединения растворителя с растворенным веществом, способные существовать только в растворе; они находятся в подвижном равновесии друг с другом, так что раствор представляет собой термодинамически равновесную систему.

Состояние сольватированного иона в растворе можно представить схемой:



⁴⁷ Написание аквакомплекса в виде $[K(\text{OH}_2)_m]^+$ вместо привычного $[K(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ обусловлено стремлением показать, что молекулы воды связаны с катионом посредством донорного атома кислорода. В дальнейшем при написании формул аквакомплексов это обстоятельство учитывать не будем.

где z – заряд, $z = z_1 + z_2$; M и R – ион элемента и молекула растворителя соответственно; n и m – число молекул растворителя в ближнем и дальнем окружении; I–I, II–II, III–III – границы раздела, характеризующие подсистемы раствора (собственно ион, молекулы растворителя ближнего и дальнего окружения).

При высоких концентрациях ионов в растворе может наступить состояние, когда все молекулы растворителя будут связаны в первичные сольватные оболочки. Достижение раствором этого состояния характеризуется как **граница полной сольватации**. При дальнейшем повышении концентрации электролита выпадают кристаллы, которые у многих веществ содержат в своем составе воду и поэтому называются кристаллогидратами (кристаллосольватами), например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллогидраты способны к индивидуальному (в изолированном виде) существованию, что обусловлено прочностью их аквакомплексов (для приведенных примеров соответственно $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$). Следовательно, при образовании сольватов растворитель выступает не только как среда, в которой происходит процесс, но и как активный химический реагент.

К растворам применима как физическая, так и гидратная теория. Для сильно разбавленных растворов, где сольватация не оказывает заметного влияния на структуру и свойства растворителя, или, например, для растворов неполярных жидкостей, где сольватация практически не имеет места, применима физическая теория. Водные растворы, в которых второй компонент – полярное вещество или ионное соединение, удовлетворительно описываются гидратной теорией. В настоящее время успешно развивается физико-химическая теория растворов, впитавшая в себя достижения физической и химической теорий.

Способы выражения концентрации растворов

Важной характеристикой растворов служит его количественный состав, определяемый **концентрацией компонентов**. Под концентрацией в химии понимают величину, выражающую относительное количество данного компонента в растворителе или в растворе. Чаще всего применяют следующие способы выражения концентраций.

Массовая доля растворенного вещества, w – отношение массы растворенного вещества к массе раствора. Это отношение, умноженное на 100, дает массовую долю, выраженную в процентах.

Мольная доля, N_i – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей системы. Её выражают так:

$$N_i = \frac{v_i}{\sum v_i}, \quad (5.1)$$

где N_i и v_i – мольная доля и число молей i -го компонента; $\sum v_i$ – общее число молей.

Указанные отношения, умноженные на 100, дают мольную долю в процентах.

Молярная или C_m – число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Молярную концентрацию часто обозначают также буквой M . Например, запись «2М раствор» означает, что концентрация раствора составляет 2 моль/л.

Моляльная или C_m – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Нормальная (эквивалентная) или C_n – число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. Произведение нормальности раствора на его объем в литрах есть число эквивалентов, содержащихся в данном объеме раствора. Если нормальности двух реагирующих растворов C_{n1} и C_{n2} , а их объемы V_1 и V_2 , то на основании закона эквивалентов (см. Введение, п. 2.3) можно записать:

$$\begin{aligned} C_{n1} \cdot V_1 &= C_{n2} \cdot V_2 \\ \text{или } \frac{C_{n1}}{C_{n2}} &= \frac{V_2}{V_1}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

т. е. *объемы реагирующих друг с другом растворов обратно пропорциональны их нормальным концентрациям.*

Титр, T – число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Концентрацию растворов часто выражают массой вещества, растворенного в 100 г или в 1 л растворителя, а также числом молей вещества в 100 молях растворителя.

Широкое распространение находит способ выражения концентрации через *сольвомоляльность* (число молей растворенного вещества в 55,5 молях растворителя). Выражение концентрации в форме мольных долей и сольвомоляльности позволяет вычислить сопоставимые термодинамические характеристики процесса растворения веществ в различных растворителях. В учебных, научных и заводских лабораториях концентрации водных растворов кислот, щелочей, со-

лей и других веществ определяют измерением плотности с помощью ареометра. Затем по таблицам находят концентрации веществ, выраженные тем или иным способом.

5.3. Образование растворов. Растворимость. Термодинамика растворения

В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. Так, при смешении 1 л этилового спирта с 1 л воды объем образующегося раствора оказывается равным не 2 л, а 1,93 л (298 К). В данном случае уменьшение объема (на 3,5%) обусловлено в основном образованием водородных связей между гидроксидными группами молекул спирта и воды, а также разрушением льдоподобных структур воды. Если процесс растворения протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то в соответствии с уравнением (3.21): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. Если же растворение является процессом экзотермическим ($\Delta H < 0$), то в соответствии с приведенным выше уравнением возможны два варианта: $\Delta S > 0$ и $\Delta S < 0$. Первый вероятнее, но часто встречается и второй, так как в силу специфичности взаимодействия в растворе чем меньше ΔH , тем больше должна быть упорядочена структура раствора.

Пусть S_i – энтропия 1 моля i -го твердого компонента (вещества), S_i^0 – энтропия 1 моля этого компонента в идеальном растворе. Тогда: $\Delta S_i = S_i^0 - S_i$ есть изменение энтропии 1 моля вещества в идеальном растворе по сравнению с его энтропией в чистом виде. Из статистической термодинамики известно, что

$$\Delta S_i = R \ln N_i, \quad (5.3)$$

где N_i – мольная доля растворенного вещества.

Умножив обе части уравнения (5.3) на $-T$, получим

$$-T\Delta S_i = -R \ln N_i. \quad (5.4)$$

Поскольку при образовании идеального раствора тепловой эффект $\Delta H = 0$, то произведение $-T\Delta S_i$ в соответствии с формулой (3.21) равно ΔG . Тогда выражение (5.4) можно представить в таком виде:

$$\Delta G = -R \ln N_i. \quad (5.5)$$

Сопоставив уравнение (5.5) с уравнением (4.10) [$\Delta G = -RT \ln K$], можно заключить, что

$$K = N_i, \quad (5.6)$$

т. е. константа равновесия процесса растворения твердого вещества при образовании идеального раствора равна мольной доли растворенного вещества.

Изменение энтальпии системы при растворении вещества ΔH_p складывается из ее изменения в результате разрушения структуры ($\Delta H_{\text{стр}}$) и ее изменения за счет сольватации частиц растворителем ($\Delta H_{\text{сольв}}$):

$$\Delta H_p = \Delta H_{\text{стр}} + \Delta H_{\text{сольв}}, \quad (5.7)$$

при этом всегда $\Delta H_{\text{стр}} > 0$, а $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$.

Изменение энтальпии ΔH_p можно также представить как разность энергий – затрачиваемой на разрушение исходной структуры вещества ($E_{\text{стр}}$) и выделяющейся в результате сольватации молекулами растворителя молекул или ионов растворенного вещества ($E_{\text{сольв}}$): $\Delta H_p = E_{\text{стр}} - E_{\text{сольв}}$. При этом $\Delta H_{\text{стр}} = E_{\text{стр}}$ и $\Delta H_{\text{сольв}} = E_{\text{сольв}}$.

При растворении газов $\Delta H_{\text{стр}} = 0$, так как не надо затрачивать энергию на разрушение структуры газа, которой не существует. Поэтому $\Delta H_p = \Delta H_{\text{сольв}}$ и $\Delta H_p < 0$, т. е. растворение газов всегда является экзотермическим процессом.

Чем больше энергия связи между частицами в веществе, тем выше $\Delta H_{\text{стр}}$. Для молекулярных кристаллов и жидкостей ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия между молекулами и даже водородные связи не достаточно прочны и обычно $\Delta H_{\text{стр}}$ остается меньше $\Delta H_{\text{сольв}}$. Поэтому растворение таких веществ, как сахар, спирт, глицерин и др., является также экзотермическим процессом.

Если при растворении молекулярных веществ не происходит заметной сольватации их молекул ($\Delta H_{\text{сольв}} \rightarrow 0$), а сами молекулы неполярны ($\Delta H_{\text{стр}} \rightarrow 0$), то растворение практически не сопровождается тепловым эффектом. Это наблюдается, например, при растворении йода в четыреххлористом углероде (CCl_4). В этом случае движущей силой процесса является увеличение энтропии.

При растворении ионных кристаллов и других веществ, в которых под действием растворителя происходит разрыв химических связей, величина $\Delta H_{\text{стр}}$ настолько велика, что не всегда компенсируется энергией взаимодействия растворителя с полученными ионами или

радикалами. В этом случае $\Delta H_{\text{стр}} > \Delta H_{\text{сольв}}$ и ΔH_p принимает положительные значения – процесс растворения является эндотермическим. Формулу (5.7) часто используют для расчетов величины энтальпии сольватации, характеризующей энергию взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Так, например, для вычисления энтальпии сольватации галогенида щелочного металла нужно за величину $\Delta H_{\text{стр}}$ принять энергию кристаллической решетки $E_{\text{кр}}$ соответствующей соли, значения которых приведены в таблице 2.7.

Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. С термодинамических позиций растворение вещества рассматривается как обратимый процесс, складывающийся из двух противоположных процессов: прямого – собственно растворения и обратного – выделения растворенного вещества из раствора. Для твердых веществ обратным процессом является кристаллизация вещества из раствора.

При внесении растворяемого вещества в растворитель идет процесс растворения ($\Delta G < 0$) и раствор остается **ненасыщенным**. Когда энтальпийный и энтропийный факторы процесса станут одинаковыми, т. е. $\Delta G = 0$, система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится **насыщенным**. В такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ. Можно получить и **пересыщенный** раствор, т. е. такой, концентрация которого выше концентрации насыщенного раствора (при данной температуре и давлении). Пересыщенные растворы можно приготовить осторожным и медленным охлаждением насыщенных при высокой температуре растворов. Такие растворы термодинамически неустойчивы и представляют собой систему, находящуюся в кажущемся равновесии ($\Delta G > 0$). Введение в пересыщенный раствор кристалла растворенного вещества, перемешивание или другие воздействия вызывают выпадение кристаллов из раствора. Достаточно легко образуются пересыщенные растворы NaCH_3COO , Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Пересыщенные растворы впервые были получены и исследованы Т. Е. Ловицем⁴⁸.

⁴⁸ Ловиц Товий Егорович (1757–1804) – русский химик, академик Петербургской академии наук. Исследовал кристаллизацию солей из растворов. Разработал ряд рецептов охлаждающих смесей. Открыл способ получения ледяной уксусной кислоты.

С количественной стороны **растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе**. Для различных веществ растворимость колеблется в значительных пределах. В табл. 5.1 указана растворимость некоторых веществ в воде.

Таблица 5.1

**Растворимость некоторых веществ
в воде при 20°C**

Вещество	Растворимость, г на 100 г H₂O
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	204
NaCl	36,0
H ₃ BO ₃	5,0
BaSO ₄	0,00028
AgI	0,00000013

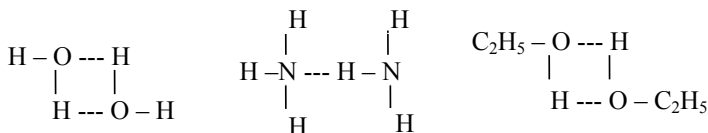
Абсолютно нерастворимых веществ нет. Даже серебро и золото растворимы в воде, однако их растворимость крайне незначительна.

Растворимость определяется тремя факторами: природой вещества, его агрегатным состоянием и внешними условиями (температурой, давлением и др.).

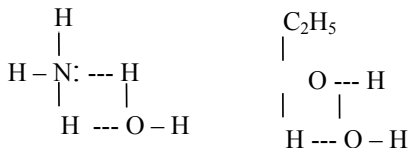
Влияние на растворимость природы компонентов

С качественной стороны способность растворяемого вещества образовывать однородную систему с другим веществом, выполняющим функцию растворителя, определяется характером сил взаимодействия между молекулами «растворитель – растворитель», «растворенное вещество – растворенное вещество», «растворитель – растворенное вещество». Наибольшая взаимная растворимость достигается тогда, когда эти силы имеют подобный характер. Неполарные или малополярные соединения хорошо растворимы в неполярных или малополярных растворителях и менее растворимы в высокополярных растворителях. Например, бром и йод – неполярные вещества ($\mu = 0$), в значительно большей степени растворяются в неполярных растворителях – бензоле и сероуглероде ($\mu = 0$), чем в воде – полярном растворителе ($\mu = 1,84 D$). Напротив, в воде хорошо растворяются вещества, построенные по ионному типу связи (большинство солей), а также соединения с полярной ковалентной связью – HCl, NH₃, C₂H₅OH. Вода является хорошим растворителем для аммиака или

этанола не только потому, что их молекулы обладают значительной полярностью ($\mu = 1,46 D$ и $1,71 D$ соответственно), но и потому, что при этом сохраняется характер связей, существовавший в исходных компонентах. Вместо водородных связей между молекулами каждого компонента – воды, аммиака и спирта



возникают такие же связи между растворенным веществом и растворителем:



Из рассмотренных примеров становится понятной справедливость старинного, проверенного опытом правила: «подобное растворяется в подобном».

Высокая растворимость веществ может быть обусловлена образованием с растворителем донорно-акцепторных связей. Такие связи возникают, например, при растворении AgCl в жидком аммиаке, в результате чего практически нерастворимый в воде хлорид серебра растворяется в NH_3 .

Влияние на растворимости на агрегатные состояния веществ и внешних условий

Растворение газов в жидкостях почти всегда сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_p < 0$). Поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, при повышении температуры растворимость газов в жидкостях уменьшается.

Зависимость растворимости газов от давления определяется **законом Генри**⁴⁹ (1803), согласно которому

растворимость данного газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором, т. е.

$$C_{\text{ж}} = K \cdot p_i, \quad (5.8)$$

где $C_{\text{ж}}$ – концентрация газа в жидкости; p_i – его парциальное давление; K – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа и растворителя, а также от температуры.

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем.

Взаимная растворимость двух жидкостей при данных условиях может быть неограниченной (вода – этиловый спирт, бензол – толуол), ограниченной (вода – диэтиловый эфир) и практически отсутствовать (вода – ртуть). При изменении температуры взаимная растворимость двух ограниченно смешивающихся жидкостей изменяется (увеличивается или уменьшается) и при достижении (верхней или нижней) критической температуры растворения становится неограниченной. **Критическая температура** – та температура, начиная с которой имеет место неограниченная взаимная смешиваемость обеих жидкостей. На растворимость жидкостей в жидкостях давление почти не влияет, поскольку изменения в объеме невелики (хотя таковые существуют вследствие межмолекулярного взаимодействия между компонентами и взаимодействия по типу водородной связи).

Влияние на растворимость посторонних веществ

В присутствии других веществ (в частности, солей) растворимость данного вещества, как правило, уменьшается. Так, растворимость газообразного хлора в насыщенном водном растворе NaCl при 20°C почти в 10 раз меньше, чем в чистой воде. Растворимость многих жидкостей и твердых веществ также понижается в присутствии

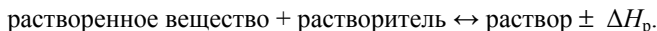
⁴⁹ Генри Уильям (1774–1836) — английский химик, член Лондонского королевского общества. Основные научные работы посвящены исследованию газов. Открыл зависимость растворимости газов в воде от температуры. Автор учебника «Элементы», выдержавшего 11 изданий.

солей. Например, растворимость фенола в солевом растворе ниже по сравнению с его растворимостью в чистой воде.

Эффект снижения растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. Высаливание можно объяснить сольватацией (гидратацией) солей, что вызывает уменьшение числа свободных молекул растворителя, а с ним и понижение его растворяющей способности.

Влияние температуры на растворимость твёрдых веществ в жидкостях

Процесс растворения, тепловой эффект которого ΔH_p зависит от абсолютных значений $\Delta H_{стр}$ и $\Delta H_{сольв}$, можно представить следующим образом:



Растворение – процесс обратимый: в зависимости от условий происходит или растворение, или выделение растворенного вещества из раствора. Вследствие обратимости процесса растворения к нему применим принцип Ле Шателье, в частности если растворение происходит с поглощением теплоты ($\Delta H_p > 0$, эндотермический процесс), то повышение температуры должно приводить к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению растворимости. И наоборот. Иными словами, характер зависимости растворимости от температуры определяется знаком теплового эффекта растворения. Зависимость растворимости некоторых веществ от температуры представлена на рисунке 5.2.

Рисунок 5.2 показывает, что растворимость большинства солей увеличивается с повышением температуры, причем одних – незначительно (NaCl), других – очень сильно (KNO_3 , NH_4NO_3). Это объясняется величиной теплового эффекта растворения солей. Для NaCl значение ΔH_p , экстраполированное к бесконечному разбавлению, составляет +3,9 кДж/моль, для KNO_3 оно равно +34,9 кДж/моль.

Сложный характер кривой растворимости сульфата натрия обусловлен изменением состава твердой фазы при 32,4°C. До этой температуры насыщенный раствор находится в равновесии с осадком кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, выше её – с безводной солью Na_2SO_4 . Резкое изменение хода кривой растворимости сульфата натрия объясняется значительным эндотермическим эффектом процесса

растворения кристаллогидрата и экзотермичностью процесса растворения безводной соли.

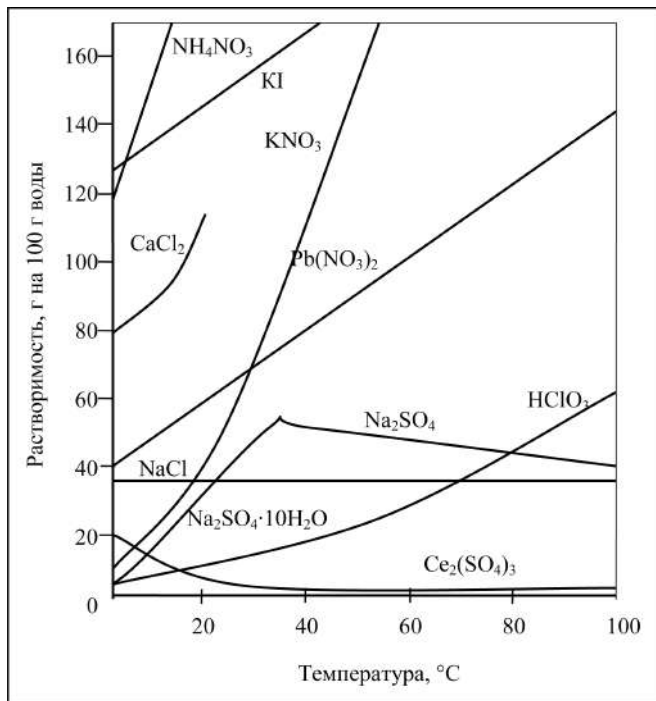


Рис. 5.2. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры

5.4. Растворы неэлектролитов

К растворам неэлектролитов относятся те, компоненты которых представляют собой нейтральные частицы атомно-молекулярной степени дисперсности. К ним, например, относятся, водные растворы сахара, этилового спирта, карбамида, глицерина, неводные растворы серы, йода и др.

Можно считать, что в разбавленных растворах неэлектролитов взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя невелико, а взаимодействие между частицами растворен-

ного вещества друг с другом практически полностью отсутствует. Поэтому свойства разбавленных растворов неэлектролитов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от числа частиц в объеме раствора, т. е. от их концентрации. Такие свойства называются **коллигативными**. К коллигативным свойствам разбавленных растворов относятся: осмотическое давление, давление насыщенного пара растворителя над раствором, температура кристаллизации (замерзания) раствора, температура кипения раствора.

5.4.1. Диффузия и осмос. Осмотическое давление растворов

Если поверх концентрированного раствора некоторого вещества, помещенного в цилиндрический сосуд, осторожно налить, избегая перемешивания, слой более разбавленного раствора или чистого растворителя, то через некоторое время концентрация растворенного вещества окажется одинаковой в любом участке раствора. Такое постепенное выравнивание концентрации объясняется стремлением частиц обоих компонентов раствора – растворителя и растворенного вещества – к равномерному распределению по всему объему раствора. При этом частицы, проявляя общую тенденцию к увеличению неупорядоченности, движутся от места с большей концентрацией к месту с меньшей концентрацией; частицы растворенного вещества проникают в среду частиц растворителя, а частицы растворителя – в среду растворенного вещества. Это явление обусловленное тепловым движением молекул, называется диффузией.

Рассмотрим особый случай диффузии, когда на границе между раствором и растворителем или между двумя растворами различной концентрации находится перегородка, проницаемая для молекул растворителя и задерживающая частицы растворенного вещества. В этом случае будет происходить только проникновение молекул растворителя сквозь перегородку, получившую поэтому название *полупроницаемой перегородки*, а само явление названо **осмосом**. Явление осмоса и роль полупроницаемой перегородки можно наблюдать, используя прибор, называемый *осмометром*.

Простейший осмометр (рис. 5.3) состоит из стеклянной (лучше всего градуированной) трубки, расширенный конец которой плотно закрыт пленкой из животного пузыря или специально обработанной пленки высокомолекулярного вещества (целлофана), обладающей

полупроницаемыми свойствами. В трубку наливают некоторый объём какого-либо раствора, например сахара. Отметив уровень жидкости в трубке, её погружают в сосуд с чистым растворителем, в данном случае с водой, на такую глубину, чтобы уровни жидкостей в обоих сосудах совпадали.

Через некоторое время уровень жидкости в трубке поднимается, а затем, достигнув некоторого определенного положения (h), подъем жидкости в трубке прекращается.

Подъем жидкости в трубке вызывается осмосом – проникновением молекул воды из внешнего сосуда во внутренний через полупроницаемую перегородку.

Из схемы на рисунке 5.4 видно, что число молекул воды, проникающих в единицу времени в направлении от растворителя к раствору, больше числа молекул, идущих в обратном направлении. В чистом растворителе концентрация его молекул больше, чем в растворе, содержащем, кроме того, молекулы растворенного вещества. Поэтому движение молекул растворителя по направлению к раствору или, другими словами, от места с большей концентрацией молекул растворителя к месту их меньшей концентрации обусловлено той же тенденцией к увеличению неупорядоченности частиц, о которой говорилось выше. Следует также принять во внимание, что обратное движение молекул растворителя из раствора ограничено силами их сольватационного взаимодействия с частицами растворенного вещества, которые, несомненно, больше сил межмолекулярного взаимодействия друг с другом молекул растворителя.

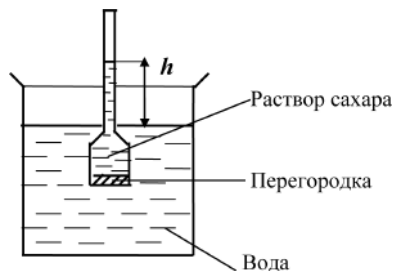


Рис. 5.3. Схема простейшего осмометра

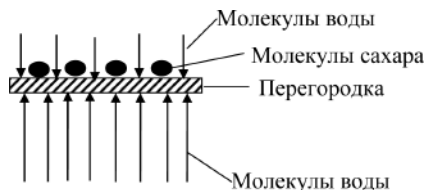


Рис. 5.4. Схема проникновения молекул воды через полупроницаемую перегородку

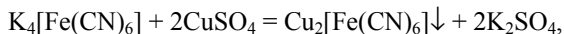
В процессе осмоса раствор становится более разбавленным, но концентрация молекул растворителя в растворе продолжает оставаться меньшей, чем в чистом растворителе. Однако дополнительное гидростатическое давление, испытываемое молекулами растворителя во внутреннем сосуде и определяемое разностью уровней в обоих сосудах (h), обуславливает большую скорость обратного проникновения молекул растворителя через полупроницаемую перегородку.

Прекращение подъема жидкости в трубке означает, что в системе установилось состояние равновесия, которое характеризуется равенством числа молекул растворителя, проникающих во взаимно противоположных направлениях – от растворителя к раствору и от раствора к растворителю. Чем больше концентрация частиц растворенного вещества, тем больше проявляется тенденция молекул растворителя разбавить раствор, проникая через полупроницаемую перегородку, и, следовательно, тем больше высота столба жидкости, необходимого для прекращения осмоса.

Таким образом, раствор лишь в том случае может находиться в равновесии с растворителем при наличии разделяющей их полупроницаемой перегородки, если к последней со стороны раствора будет приложено некоторое избыточное давление, условно называемое осмотическим давлением. Следует подчеркнуть, что осмотическое давление проявляется лишь при наличии системы, состоящей из растворителя, раствора и полупроницаемой перегородки.

Можно привести много примеров естественных полупроницаемых перегородок животного или растительного происхождения. К их числу относятся протоплазма растительных клеток, стенки кровеносных сосудов, пищеварительного тракта, эритроцитов и др. Именно поэтому осмос имеет исключительно важное значение в биологических явлениях, регулируя процессы всасывания и выделения влаги, корневого питания растений и т. д.

В практике обычно пользуются искусственными полупроницаемыми перегородками, из которых наиболее совершенной является соль состава $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Обычно ее получают обменным взаимодействием растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и CuSO_4 по реакции



протекающей в порах необожженного фарфорового сосуда. Последний выполняет тем самым функцию каркаса или остова, в порах которого и образуется малорастворимый $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для измерения осмотического давления полученный таким образом сосуд заполняют

ся испытуемым раствором и после присоединения к манометру опускается в другой сосуд с водой.

Определение осмотических давлений растворов в зависимости от изменения их концентраций и температуры показало, что, несмотря на существенные различия между осмотическим и газовым давлением, количественная сторона этих явлений характеризуется известной аналогией и что к осмотическому давлению приложимы все законы газового давления.

По аналогии с газовым давлением осмотическое давление разбавленного раствора прямо пропорционально концентрации раствора и обратно пропорционально его объему. С увеличением концентрации растворенного вещества увеличивается осмотическое давление раствора; с увеличением объема раствора осмотическое давление уменьшается. Таким образом, к осмотическому давлению приложим закон Бойля – Мариотта.

Осмотическое давление раствора, так же как и газовое давление, возрастает с увеличением температуры.

Осмотическое давление раствора прямо пропорционально его абсолютной температуре (закон Гей-Люссака).

Если сравнить осмотические давления разбавленных растворов неэлектролитов одинаковой молярной концентрации, то при одинаковых температурах они окажутся равными. Растворы, характеризующиеся равным осмотическим давлением, называются изотоническими. Наоборот, если растворы двух или нескольких веществ изотоничны, то можно утверждать, что их молярные концентрации одинаковы. Таким образом, к осмотическому давлению растворов приложим закон Авогадро.

Наиболее полно эта количественная аналогия между газовым и осмотическим давлением высказана в законе **Вант-Гоффа**, согласно которому

осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

Так как осмотическое давление подчиняется газовым законам, то для его вычисления можно воспользоваться уравнением Клапей-

рона – Менделеева $PV = RT$, несколько видоизменив его. В этом уравнении, применительно к осмотическому давлению, V – объем раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества. Следовательно, молярная концентрация раствора C равна $\frac{1}{V}$ и уравнение принимает вид

$$p_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T. \quad (5.9)$$

Заменяв молярную концентрацию C выражением $\frac{m}{M}$, где m – масса растворенного вещества в 1 л раствора, а M – его молярная масса, получим

$$p_{\text{осм}} = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T. \quad (5.10)$$

В организме человека осмотическое давление практически постоянно и составляет 0,74–0,78 МПа. Оно обусловлено главным образом присутствием в крови ионов неорганических солей.

В технике используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давление, превышающее осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод, опреснения морской воды, для получения особо чистой воды для нужд медицины, пищевой промышленности и других целей.

5.4.2. Понижение давления пара растворов. Закон Рауля

Над любой жидкостью (растворителем или раствором) устанавливается определенное давление пара, насыщающего пространство над ней и отвечающего состоянию равновесия между жидкой фазой и находящимися над ней молекулами растворителя. Таким образом, круг рассматриваемых растворов ограничивается растворами нелетучих веществ, т. е. такими, над которыми давление пара обусловлено определенной концентрацией молекул растворителя, а концентрация молекул растворенного вещества практически равна нулю или имеет ничтожно малую величину, которой можно пренебречь.

Давление пара таких растворов меньше давления пара чистых растворителей, взятых при той же температуре. Понижение давления пара вызвано тем, что поверхность раствора, в отличие от поверхности чистого растворителя, частично занята молекулами нелетучего

растворенного вещества. Это приводит к уменьшению числа молекул растворителя, испаряющихся в единицу времени (рис. 5.5); число же молекул растворителя, переходящих из газовой фазы в обратном направлении и оседающих на поверхности раствора, остается без изменения, поскольку общая его поверхность также не изменяется.



Рис. 5.5. Давление пара раствора нелетучего вещества (а) меньше давления пара растворителя (б)

Кроме этого, следует учитывать силы сольватационного взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества. Эти силы значительно прочнее сил сцепления друг с другом молекул растворителя, чем и объясняется уменьшение тенденций молекул растворителя к переходу в газовую фазу.

Таким образом добавление к растворителю какого-либо растворимого в нем нелетучего вещества и образование раствора вызывает нарушение состояния равновесия между растворителем и его насыщенным паром и приводит к установлению нового состояния равновесия, при котором давление пара раствора будет несколько меньше давления пара чистого растворителя, взятого при той же температуре.

Если обозначить давление пара растворителя через p_0 , а раствора через p , то разность $p_0 - p = \Delta p$ покажет величину понижения давления пара. Отнеся эту разность к давлению пара чистого растворителя, получим так называемую величину относительного понижения давления пара растворителя:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p}{p_0}.$$

Согласно **закону Рауля**⁵⁰, величина относительного понижения давления пара растворителя равна отношению числа молей рас-

⁵⁰ Рауль Франсуа Мари (1830–1901) – французский физик и химик, чл.-корр. Парижской АН, иностранный чл.-корр. Петербургской АН. Открыл закон относительного понижения давления пара растворителя над раствором, ныне носящий его имя.

творенного вещества к общему числу молей в растворе (растворенного вещества и растворителя):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{v}{N + v} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{v}{N + v}, \quad (5.11)$$

где v – число молей растворенного вещества, а N – число молей растворителя.

Так как отношение $\frac{v}{N + v}$ представляет собой мольную долю растворенного вещества, то **закон Рауля** может быть сформулирован и так:

величина относительного понижения давления пара растворителя равна мольной доле растворенного вещества.

Исходя из приведенных уравнений, можно вычислить давление пара раствора p или абсолютное понижение давления пара Δp , а именно:

$$p = p_0 \frac{N}{N + v}; \quad (5.12)$$

$$\Delta p = p_0 \frac{v}{N + v}. \quad (5.13)$$

Уравнение (5.12) показывает, что **давление пара раствора пропорционально мольной доле растворителя**. Это тоже одна из формулировок **закона Рауля**.

5.4.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов

Вместе с понижением давления пара растворов происходят также изменения их температуры кипения и замерзания. Растворы кипят при более высокой, а замерзают при более низкой температуре по сравнению с температурами кипения и замерзания чистого растворителя.

Известно, что при кипении давление пара жидкости становится равным внешнему давлению. Очевидно, поэтому из-за понижения давления пара раствора последний должен быть нагрет до более высокой температуры, чем растворитель, чтобы давление его пара достигло внешнего давления и раствор мог закипеть.

На диаграмме (рис. 5.6) приведена зависимость между упомянутыми величинами применительно к воде и водному раствору. Точка A диаграммы отвечает давлению пара воды и льда при 0°C , кривая AB – изменению давления пара воды в интервале от 0 до 100°C , отрезок AC – изменению давления пара льда при понижении температуры ниже нуля, а кривая A_1B_1 – изменению давления пара раствора от температуры замерзания до температуры кипения. При каждой данной температуре давление пара раствора меньше давления пара растворителя, поэтому все точки кривой A_1B_1 располагаются ниже соответствующих точек кривой AB .

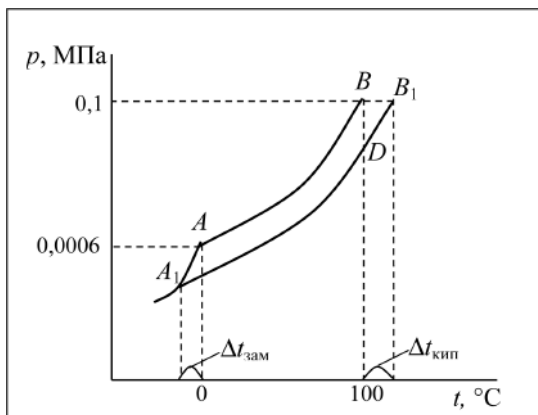


Рис. 5.6. Диаграмма зависимости давления пара над водой и раствором от температуры

Диаграмма наглядно показывает, что давление пара раствора при 100°C продолжает оставаться меньше внешнего атмосферного давления (точка D)⁵¹, поэтому раствор не закипает; давление достигает атмосферного лишь в точке B_1 , т. е. при некоторой более высокой температуре $(100 + \Delta t_{\text{кип}})^{\circ}\text{C}$, которая и является температурой кипения раствора. Из диаграммы видно также, что для выделения кристаллов льда из раствора последний должен быть охлажден до некоторой температуры, лежащей ниже температуры замерзания воды $\Delta t_{\text{зам}}$. Тогда раствор и лед имеют одинаковое давление пара и, следовательно, могут находиться в равновесии друг с другом (точка A_1).

⁵¹ Эта разница не столь значительна, как это показано на диаграмме. Для большей наглядности различия в положении кривых даны не в масштабе.

Таким образом, пределы жидкого состояния раствора расширены по сравнению с растворителем на число градусов, равное сумме повышения температуры кипения раствора $\Delta t_{\text{кип}}$ и понижения его температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам}}$.

Значения величин $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$ пропорциональны моляльности раствора. Одномоляльные растворы различных веществ (неэлектролитов) характеризуются определенными для данного растворителя значениями повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания. Повышение температуры кипения одномоляльного раствора называется **эбулиоскопической константой** растворителя $E_{\text{кип}}$, а понижение температуры замерзания одномоляльного раствора – **криоскопической константой** растворителя $E_{\text{зам}}$.

Эбулиоскопическая и криоскопическая константы различных растворителей приведены в таблице 5.2 и в Приложении (табл. П.4).

Итак,

$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot C_m; \quad (5.14)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = E_{\text{зам}} \cdot C_m. \quad (5.15)$$

Таблица 5.2

Характеристики кипения и замерзания некоторых растворителей

Растворитель	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{кип}}, \text{град/моль}$	$t_{\text{зам}} (\text{пл}), ^\circ\text{C}$	$E_{\text{зам}}, \text{град/моль}$
Вода	100,0	0,52	0	1,86
Бензол	80,2	2,57	5,48	5,07
Уксусная кислота	118,5	3,07	16,6	3,9
Ацетон	56,0	1,71	–94,6	–
Этиловый спирт	78,4	1,16	–114,0	–
Нитробензол	211,0	5,3	5,85	6,9

Эбулиоскопические и криоскопические константы растворителя (табл. 5.2) определяют исходя из экспериментальных данных по $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$ для растворов с заранее известной моляльной концентрацией. Необходимо сделать одно уточнение. Свойства растворов неэлектролитов, формулы для вычисления их свойств (осмотическое давление, давление пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания) справедливы только для разбавленных растворов. Однако одномолярные растворы, для которых $\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}} =$

$E_{\text{зам}}$, нельзя назвать разбавленными. Поэтому формулы (5.14) и (5.15) для концентрированных растворов становятся несправедливыми. Чтобы найти численные значения эбулиоскопической и криоскопической константы, надо результаты измерения для разбавленных растворов пересчитать на 1 моль растворенного вещества. Таким образом, приведенные в таблице 5.2 значения $E_{\text{кип}}$ и $E_{\text{зам}}$ являются экстраполяционными константами.

Эбулиоскопическую константу растворителя можно также рассчитывать по формуле

$$E_{\text{кип}} = \frac{R \cdot (T_{\text{к}}^{\circ})^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп}}}, \quad (5.16)$$

в которой R – газовая постоянная, Дж/моль·К; $T_{\text{к}}^{\circ}$ – температура кипения растворителя, К; M – молярная масса растворителя, г/моль; $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения растворителя, Дж/моль. Подставляя в формулу (5.16) значение параметров для воды, получим

$$E_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8,31 \cdot (373)^2 \cdot 18}{1000 \cdot 40540} = 0,516 \text{ град/моль.}$$

Аналогичным образом можно вычислить криоскопическую константу растворителя:

$$E_{\text{зам}} = \frac{R \cdot (T_{\text{пл}}^{\circ})^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}}, \quad (5.17)$$

где $T_{\text{пл}}^{\circ}$ – температура плавления (замерзания), К; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления растворителя, Дж/моль.

Наоборот, зная эбулиоскопическую и криоскопическую константы растворителя и моляльную концентрацию раствора, можно вычислить его $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$. Так, если растворить m (г) неэлектролита S , молярная масса которого M (г/моль), в A (г) растворителя, то моляльность полученного раствора может быть вычислена из пропорции

$$\frac{\frac{m}{M}}{C_m} \text{ молей находится в } A \text{ (г) растворителя}$$

$$\text{в } 1000 \text{ г растворителя}$$

откуда

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M A},$$

а пропорциональные ей величины $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$ составят:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \frac{m \cdot 1000}{M A} \quad \text{и} \quad \Delta t_{\text{зам}} = E_{\text{зам}} \frac{m \cdot 1000}{M A}.$$

Между рассмотренными свойствами растворов существует определенная взаимосвязь: все они пропорциональны числу молей растворенного вещества, заключенного в единице объема раствора или в единице массы растворителя. Законы Вант-Гоффа и Рауля сохраняют свою силу, как мы уже отметили, только для разбавленных растворов, так как в них относительная доля молекул растворителя, связанного в сольваты, невелика, и свойства таких растворов можно считать весьма мало зависящими от природы растворенного вещества. В более концентрированных растворах увеличивается доля молекул растворителя, участвующих в сольватации, и уменьшается доля молекул растворителя, не связанных в сольваты. Таким образом, свойства концентрированных растворов начинают зависеть от химических свойств растворенного вещества.

Законы Вант-Гоффа и Рауля позволяют находить молярные массы растворенных веществ на основе одного или нескольких из упомянутых четырех свойств их разбавленных растворов.

Метод в основе которого лежит измерение осмотического давления раствора определенной концентрации, широко применялся на ранней стадии изучения разбавленных растворов. В настоящее время этим методом пользуются преимущественно при определении молярных масс полимеров.

Метод, связанный с понижением давления пара раствора, удобен тем, что определение массы растворенного вещества может производиться в широком интервале температур – между температурами замерзания и кипения раствора. Однако само определение оказывается менее точным. Экспериментальные данные по давлению пара растворов позволяют рассчитать молярную долю растворителя и тем самым определить уровень его взаимодействия с растворенным веществом.

Наиболее простым и поэтому наиболее часто применяемым оказался криоскопический метод, основанный на опытным определении понижения температуры замерзания раствора с помощью специального термометра, позволяющего производить отсчет температур с точностью до $0,01\text{--}0,005^\circ\text{C}$. Криоскопический метод нельзя использовать лишь в тех случаях, когда при температурах замерзания раствора рас-

творимость исследуемого неэлектролита слишком мала. Криоскопия используется для вычисления кажущейся степени диссоциации сильных электролитов, коэффициентов активности ионов (см. главу 6).

Эбулиоскопический метод, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора, применяется реже. Он менее точен из-за того, что на температуру кипения сильно влияют колебания атмосферного давления. Кроме того, эбулиоскопические константы многих растворителей меньше их криоскопических констант (см. табл. 5.2). Для воды, например, эбулиоскопическая константа составляет менее 1/3 криоскопической и, следовательно, пропорциональные им опытные величины также меньше, чем и объясняются относительно большие погрешности опыта.

В технике способность растворенных веществ понижать температуру замерзания используют для приготовления незамерзающих при низких температурах растворов, получивших название «антифризы». Например, раствор, содержащий 26,4% (масс.) этиленгликоля и 73,6% воды, замерзает при -10°C , а температура замерзания водно-этиленгликолевого раствора с массовой долей этиленгликоля 52,6% составляет -40°C . В качестве антифризов используются водно-глицериновые растворы (если такой раствор содержит по массе 70% глицерина и 30% воды, то его температура замерзания -40°C).

Антифризы применяются для охлаждения двигателей внутреннего сгорания в условиях низких температур, в качестве авиационных противобледенительных жидкостей, как средство для очистки стёкол.

Растворы неэлектролитов используются также в качестве хладоносителей (ХН), с помощью которых осуществляется перенос тепла от охлаждаемого объекта (например, пищевого продукта) к хладагенту холодильной машины. Такой транспорт тепла необходим, когда охлаждаемый объект и холодильная машина находятся на значительном расстоянии друг от друга.

В пищевой промышленности используют водно-пропиленгликолевые (ВПГ) растворы хладоносителей (ХН) (водно-этиленгликолевые не применяются ввиду токсичности этиленгликоля, а пропиленгликоль, напротив, является пищевой добавкой), которые обладают достаточно низкими температурами замерзания. Так, 30%-ный (по массе) ВПГ раствор замерзает при $-12,8^{\circ}\text{C}$, 40%-ный – при $-20,8^{\circ}\text{C}$, а температура замерзания 45%-ного водно-пропиленгликолевого раствора равна $-26,1^{\circ}\text{C}$.

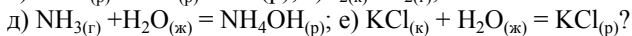
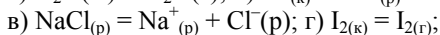
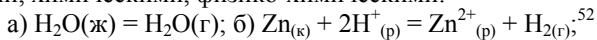
Основной недостаток ВПГ хладоносителей – их высокая вязкость. Это неблагоприятное свойство существенно увеличивает энергетические затраты при движении хладоносителя по циркуляционному контуру. Для снижения вязкости и одновременно для понижения температуры замерзания в водно-пропиленгликолевый хладоноситель вводят *электролиты* (см. главу 6), как правило, галогениды щелочных металлов. Такие модернизированные ВПГ электролитные хладоносители (ВПГЭ ХН) обладают совокупностью хороших физико-химических, теплофизических и эксплуатационных свойств, которые позволяют их использовать в широком интервале температур от -5 до -45°C .

Пример. 30%-ный водный раствор пропиленгликоля замерзает, как уже было отмечено, при $-12,8^{\circ}\text{C}$. Вязкость такого раствора при -10°C составляет 10,5 у.е. (условных единиц). При введении в раствор электролита определенной концентрации вязкость раствора снижается до 5,8 у.е. (на 45%), а температура замерзания становится равной $-21,1^{\circ}\text{C}$.

Очевидно, что физико-химические (теплофизические) свойства ВПГЭ хладоносителя улучшились по сравнению с хладоносителем, не содержащим электролит. Варьируя массовую долю ПГ, природу и концентрацию электролита, зная закономерности взаимодействия частиц растворённого вещества и растворителя, используя математико-статистические методы обработки экспериментальных данных, можно получить ВПГЭ ХН с комплексом заданных свойств, позволяющих использовать их в конкретных условиях с максимальной эффективностью и надёжностью.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие из нижеперечисленных процессов являются физическими, химическими, физико-химическими:



2. Может ли: а) разбавленный раствор являться одновременно и насыщенным; б) концентрированный раствор являться одновременно и ненасыщенным? Укажите существенные признаки разбавленного, концентрированного, насыщенного и ненасыщенного растворов.

⁵² Индекс «р» означает, что вещество находится в растворе.

3. Имеются три водных раствора – спирта, серной кислоты и уксусной кислоты. Массовая доля воды в каждом из них составляет 20%. В каком из указанных растворов растворителем является вода?

4. Осмотическое давление некоторого раствора при -5°C составляет 25 атм. При какой температуре осмотическое давление достигнет 30 атм?

Ответ: $48,6^{\circ}\text{C}$.

5. 1 мм^3 раствора содержит 10^{15} молекул растворенного вещества. Вычислите осмотическое давление раствора при 0°C . В каком объёме раствора содержится 1 моль растворенного вещества?

Ответ: 0,0372 атм; 602 л.

6. Плотность 40 %-ного раствора H_2SO_4 равна 1,303 г/мл. Рассчитайте молярность C_m , моляльность C_m и нормальность C_n (эквивалентную концентрацию) этого раствора.

Ответ: 5,32 моль/л; 6,80 моль/кг; 10,6 экв/л.

7. Давление пара над 10%-ным раствором сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ равно $1,007 \cdot 10^6$ Па при 100°C . Можно ли сказать, что речь идёт о водном растворе? Ответ необходимо обосновать.

8. Сколько миллилитров 6 %-ного раствора HCl ($\rho = 1,03$ г/мл) следует прибавить к 400 мл 0,05 н. раствора AgNO_3 для полного осаждения Ag^+ -иона в виде осадка AgCl ?

9. Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ раствора сахара в воде составляет 0,312 град. Вычислите температуру замерзания этого же раствора.

Ответ: $-1,12^{\circ}\text{C}$.

10. При растворении 0,4 г некоторого вещества в 10 г воды понижение температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам}}$ составляет 1,24 град. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

Ответ: 60 г/моль.

11. Растворение кристаллического гидроксида натрия в воде требует затраты энергии на разрушение кристаллической решетки NaOH . Но при растворении тепло не поглощается, а, напротив, выделяется. Какой вид взаимодействия обуславливает в целом экзотермичность процесса растворения NaOH в воде?

ГЛАВА 6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называются **электролитами**. Электролиты являются проводниками *второго рода*, перенос зарядов в них осуществляется не электронами, как в проводниках первого рода, а ионами. Ионы образуются в результате электролитической диссоциации (ионизации), т. е. распада электролита в растворе на положительно и отрицательно заряженные частицы – **катионы** и **анионы** соответственно. Схематично процесс диссоциации может быть представлен следующим образом:



где KA – электролит; K^{+} и A^{-} – ионы, образовавшиеся за счет диссоциации.

Диссоциация – процесс обратимый; ионы могут воссоединяться, превращаясь в исходные молекулы. В зависимости от силы электролита, его степени диссоциации (см. раздел 6.1) равновесие сдвигается в ту или иную сторону. Более подробно об электролитической диссоциации будет изложено в п. 6.2.

6.1. Особенности применения законов Вант-Гоффа и Рауля к растворам электролитов. Степень диссоциации

При изучении физико-химических свойств растворов электролитов было обнаружено, что их осмотические давления, понижение давления пара, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания имеют большие значения по сравнению с величинами, которые характеризуют растворы неэлектролитов той же концентрации.

Вант-Гофф показал, что повышенные значения для растворов электролитов следует объяснить увеличением числа частиц в результате распада растворенного вещества на ионы. В связи с этим еще раз отметим, что эти свойства пропорциональны числу молей растворенного вещества, а следовательно, числу его молекул, так как каждому молю неэлектролита отвечает число отдельных частиц, равное числу Авогадро – $6,02 \cdot 10^{23}$. Очевидно, что распад молекул на отдельные самостоятельные частицы (ионы) и увеличение тем самым общего

числа частиц должны соответствующим образом повлиять и на свойства растворов.

Если для раствора электролита, концентрация которого известна, найти опытным путем осмотическое давление ($P_{\text{оп}}$), понижение давления пара ($\Delta P_{\text{оп}}$), повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип оп}}$), понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{зам оп}}$), то полученные величины окажутся больше теоретически вычисленных в определенное число раз, а именно:

$$\frac{P_{\text{оп}}}{P_{\text{выч}}} = \frac{\Delta P_{\text{оп}}}{\Delta P_{\text{выч}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип оп}}}{\Delta t_{\text{кип выч}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам оп}}}{\Delta t_{\text{зам выч}}} = i. \quad (6.1)$$

Для растворов электролитов опытные величины всегда больше величин, вычисленных теоретически на основе законов Рауля и Вант-Гоффа, иными словами, коэффициент i , названный **изотоническим коэффициентом** Вант-Гоффа, для таких растворов всегда больше единицы. Если i очень мало отличается от единицы, т. е. при близком значении опытных и вычисленных величин можно говорить о том, что данное вещество является практически неэлектролитом.

Физический смысл коэффициента i заключается в том, что он показывает, *во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате частичного или полного распада на ионы*. При этом под частицами подразумевались как нераспавшиеся молекулы, так и отдельные ионы. Для электролита, распадающегося на два иона (HCl , NO_3 , MgSO_4), максимальное значение коэффициента i при условии полной ионизации равно 2, так как из N молекул получается $2N$ ионов. Для электролита типа MgCl_2 , Na_2SO_4 максимальное значение i равно 3, для AlCl_3 – 4 и т. д. Если в растворе электролита в результате диссоциации общее число частиц возросло в i раз по сравнению с раствором неэлектролитов, то это должно быть учтено при расчёте коллигативных свойств, например,

$$\Delta t_{\text{зам}} = i E_{\text{зам}} C_m; P_{\text{осм}} = i CRT \text{ и т. д.}$$

Найдя опытным путем коэффициент i по одному из четырех рассмотренных методов, основанных на превышении опытных величин над теоретически вычисленными, можно для данного раствора электролита установить относительную долю молекул, распавшихся на ионы или, иначе говоря, степень диссоциации электролита в растворе. **Степень диссоциации** показывает отношение числа

молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. Если общее число молекул в растворе обозначить через N , а число молекул, распавшихся на ионы, – через N' , то

$$\alpha = \frac{N'}{N}. \quad (6.2)$$

При $N \approx N'$ степень диссоциации $\alpha = 1$. В этом случае все молекулы растворенного вещества распались на ионы. Если $N' = 0$, то вещество совсем не распадается на ионы, т. е. является неэлектролитом. Степень электролитической диссоциации лежит в интервале от 0 до 1 и выражается либо дробью меньше единицы или в процентах. Например, степень диссоциации 0,01 М раствора уксусной кислоты (0,01 моль в 1 л раствора) при 25°C равна $4,2 \cdot 10^{-2}$, или 4,2%. Это означает, что в равновесной системе



Из каждых 100 молекул примерно 96 останутся в недиссоциированном состоянии, кроме того, в растворе находятся четыре иона водорода и четыре ацетат-иона. Таким образом, из 100 исходных молекул образовалось 104 частицы – 96 молекул и 8 ионов. Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита и его концентрации в растворе. Так, степень диссоциации 0,1 М растворах HClO и CH_3COOH при 25°C составляет 0,055 и 1,3% соответственно.

Наконец, применительно к раствору уксусной кислоты, как свидетельствуют приведённые данные, при увеличении концентрации электролита степень его диссоциации уменьшается, и наоборот.

Связь между степенью ионизации α и коэффициентом i может быть установлена исходя из следующих соображений: N – число молекул некоторого электролита, каждая из которых распадается на n ионов. В этом случае число молекул, распадающихся на ионы, составляет $N \cdot \alpha$, число образовавшихся ионов составит $N \cdot \alpha \cdot n$, число нераспавшихся молекул будет равно $N - N \cdot \alpha$, а увеличению общего числа частиц в i раз отвечает выражение

$$i = \frac{N \cdot \alpha \cdot n + (N - N \cdot \alpha)}{N}. \quad (6.3)$$

Решая его относительно i или α , находим:

$$\begin{aligned} i &= 1 + \alpha(n-1) \quad \text{или} \\ \alpha &= \frac{i-1}{n-1}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

К максимальным значениям коэффициент i приближается лишь при бесконечном разбавлении, т. е. в этом случае $i \rightarrow n$ и $\alpha \rightarrow 1$.

Уравнение (6.3) позволяет вычислить α и i , если известна одна из этих величин.

При данной концентрации степень электролитической диссоциации α_c может быть также вычислена по формуле

$$\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}, \quad (6.5)$$

где λ_c – эквивалентная электропроводимость (ЭП) раствора ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) при заданной концентрации; λ_0 – предельная эквивалентная ЭП при $C \rightarrow 0$, т. е. при бесконечном разбавлении, и при $\alpha \rightarrow 1$; значения λ_0 для отдельных ионов и электролитов в целом приводятся в справочных таблицах. Заметим, что ЭП при бесконечном разбавлении λ_0 часто обозначают также λ_∞ . Значение λ_c можно найти, зная удельную электропроводимость κ и концентрацию раствора C (моль/л):

$$\lambda_c = \frac{\kappa}{1000 \cdot C}. \quad (6.6)$$

Удельная ЭП определяется опытным путем на приборе, называемом кондуктометром. В соответствии с формулой (6.5) можно сказать, что *степень диссоциации электролита может быть определена как частное деления эквивалентной электропроводимости при данной концентрации на эквивалентную электропроводимость при нулевой концентрации (бесконечном разбавлении)*. Очевидно, что λ_0 отвечает полному распаду электролита на ионы.

По степени диссоциации α электролиты подразделяются на сильные, слабые и средней силы. При этом последние условно относят к слабым электролитам. Принято считать сильными те электролиты, для которых $\alpha > 30\%$, слабыми – для которых $\alpha < 3\%$, и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$. Все указанные значения α относятся к 0,1 н. раствору (0,1 эквивалента в 1 л раствора).

К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли (кроме некоторых солей кадмия и ртути), некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 – при диссоциации по I ступени), гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.), а также гидроксид таллия (I) TlOH . К слабым электролитам принадлежат некоторые соли (HgCl_2 , CdCl_2), большинство кислот (HF , HNO_2 , HClO , HClO_2 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_3BO_3 , H_3AsO_3 и др.), гидроксиды металлов, не являющимися ни щелочными, ни щелочно-земельными – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и др., а также гидроксид аммония NH_4OH . Электролитами средней силы можно считать кислоты – фосфорные (H_3PO_4 , H_3PO_3 и др.), хромовую H_2CrO_4 , а также органические – щавелевую $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, хлоруксусную – CH_2ClCOOH и др.

6.2. Теория электролитической диссоциации

Основоположником теории является С. Аррениус⁵³ (1887).

Способность вещества к электролитической диссоциации (ионизации), глубина и направленность процесса определяются рядом факторов: природой вещества – электролита, характером химических связей в его структуре, свойствами растворителя, температурой и др.

Пусть электролит – вещество, кристаллическая решетка которого состоит из ионных молекул, например NaCl . В полярном растворителе, например воде, диполи растворителя притягиваются к ионам и, взаимодействуя с ними, вклиниваются в промежутки между ионами, ослабляя тем самым электростатические силы межионного притяжения. В результате происходит распад электролита на ионы, которые переходят в раствор в гидратированном состоянии, образуя аквакомплексы (см. п. 5.2).

В аквакомплексах между катионами и молекулами воды проявляется донорно-акцепторное взаимодействие (кислород воды – донор, катион – акцептор), а между анионами и молекулами воды образуется водородная связь (рис. 6.1).

⁵³ Аррениус Сванте Август (1859–1927) – шведский физикохимик, член Шведской Королевской АН. Один из создателей физической химии. Разработал теорию электролитической диссоциации, ввёл понятие «энергии активации». Нобелевская премия (1903). Почетный член АН СССР.

Обычно уравнение диссоциации записывают так:



не обозначая участие воды в процессе распада электролита и не показывая гидратацию ионов.

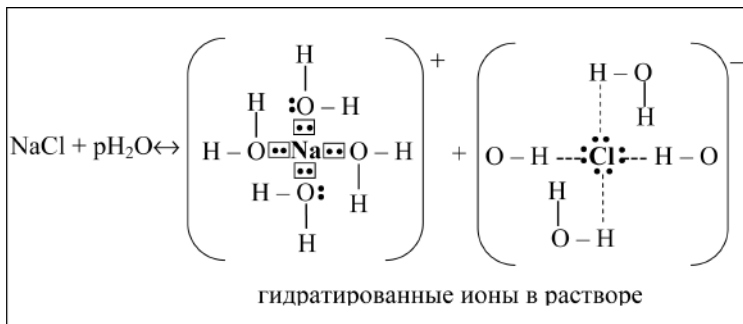


Рис. 6.1. Схема диссоциации в растворе хлорида натрия, построенного по ионному типу связи

Процесс распада на ионы молекул электролитов с полярными связями, например, HCl осуществляется через стадию перехода полярной структуры в ионную (рис. 6.2).

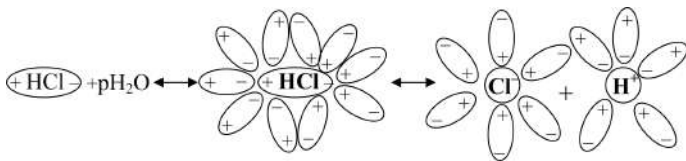
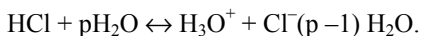


Рис. 6.2 Схема электролитической диссоциации молекулы с полярной связью

Сущность происходящих при гидратации процессов можно отобразить схемой:



Протон H^+ образовал с молекулой воды сложную положительно заряженную частицу H_3O^+ , называемую гидроксонием.

Существует несколько форм гидроксония состава $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1-4$. При $n = 1$ имеем гидратированный ион водорода H_3O^+ .

Без учета гидратации (упрощённо) диссоциацию водного раствора хлороводорода записывают так: $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

Рассмотренные примеры показывают, что активную роль в процессе диссоциации выполняют полярные молекулы растворителя. Но ионизирующая способность растворителя во многом зависит и от других его свойств, одним из которых является **диэлектрическая проницаемость ϵ** .

Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз уменьшается электростатическое взаимодействие между двумя зарядами в данной однородной среде по сравнению с вакуумом при неизменном расстоянии между зарядами.

Электролитическая диссоциация легче происходит в растворителях с более высокой диэлектрической проницаемостью, так как в них уменьшается взаимодействие между образовавшимися ионами в растворе. Это означает, что растворители с высоким значением ϵ обладают высокой ионизирующей способностью. Так, например, HCl в воде ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ равна 78,3) диссоциирует практически полностью, тогда как в этиловом спирте ($\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ составляет 26,4) степень диссоциации значительно меньше.

В таблице 6.1 приведены значения диэлектрических проницаемостей растворителей при 25°C.

Таблица 6.1

**Диэлектрическая проницаемость
некоторых растворителей**

Аммиак жидкий	25,4 (–77°C)
Ацетон	20,7
Бензол	2,27
Вода	4,22
Диэтиловый эфир	78,4
Муравьиная кислота	57,9 (20°C)
Сероуглерод	2,62
Хлороформ	4,72
Этиловый спирт	26,4

Однако не только диэлектрическая проницаемость является значимым фактором, обуславливающим ионизирующую способность растворителя. Важным условием является соотношение электронодонорных и электроноакцепторных свойств растворителя и вещества, т. е. их взаимное сродство. Так, способность к донорно-акцепторному

взаимодействию молекул HCN и NH₃ обуславливает полную ионизацию синильной кислоты в жидком аммиаке, в то время как недостаточное взаимодействие в системе HCl – HCN снижает её ионизацию, а отсутствие взаимодействия в системе HCl – C₆H₆ вообще не приводит к ионизации хлороводорода в бензоле. Можно сказать, что чем более полярны (в пределе являются ионными) молекулы растворенных веществ и чем больше их донорно-акцепторное сродство к молекулам растворителя, тем они лучше в нем ионизируются (диссоциируют).

По своим свойствам ионы отличаются от соответствующих атомов. Так, атомы натрия взаимодействуют с водой, вытесняя из неё водород и проявляя при этом восстановительные свойства, а гидратированные ионы натрия существуют только в растворе и не проявляют ни окислительных, ни, разумеется, восстановительных свойств. Атомы и молекулы хлора являются сильными окислителями; вещество хлор, как совокупность атомов и молекул хлора имеет зеленоватую окраску, резкий запах, а гидратированные хлорид-ионы не являются окислителями, бесцветны, не обладают запахом. Атомы и молекулы водорода образуют бесцветный газ, плохо растворимый в воде, проявляющий восстановительные свойства. Ионы водорода существуют в водном растворе в виде сложной частицы H₃O⁺, обладают окислительными свойствами.

Изложенный материал позволяет сформулировать основные положения теории электролитической диссоциации.

1. При растворении солей, гидроксидов (кислот и оснований) в воде происходит диссоциация этих соединений на катионы и анионы.

2. Диссоциация происходит за счет взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Ионизирующая растворителя во многом зависит от его диэлектрической проницаемости.

3. Диссоциация определяется также типом химической связи в молекуле электролита. Наиболее полно распадаются вещества, построенные по ионному типу связи, в меньшей степени – соединения с полярной химической связью. По малополярным и неполярным связям диссоциация практически не происходит.

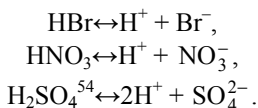
4. Переход ионов в раствор сопровождается их гидратацией.

Обобщая представления об электролитической диссоциации, следует отметить пророческие слова И. А. Каблукова: «Будущая теория растворов должна объединять как достижения электролитической

теории, так и основные положения гидратной теории Д. И. Менделеева».

6.2.1. Характер диссоциации электролитов

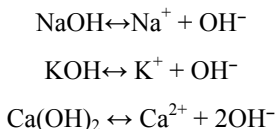
Диссоциация кислот. Из уравнений электролитической диссоциации различных кислот видно, что в растворах кислот обязательно, присутствуют ионы водорода:



Этим можно объяснить ряд характерных для кислот свойств: их разбавленные растворы имеют кислый вкус; при взаимодействии с основаниями они образуют соли.

С точки зрения теории электролитической диссоциации **кислотами** называют электролиты, образующие в водных растворах положительно заряженные ионы водорода и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка.

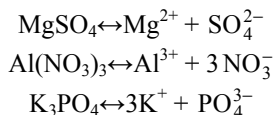
Диссоциация оснований. В результате электролитической диссоциации растворимых в воде оснований:



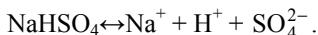
в растворе всегда присутствуют отрицательно заряженные гидроксид-ионы, обуславливающие общие для оснований свойства: взаимодействие с кислотами, образование солей. Как и кислотам, **основаниям** можно дать определение, исходя из характера электролитической диссоциации: **основаниями** называются электролиты, образующие в водных растворах отрицательно заряженные гидроксид-ионы и катионы металла (аммония)

Диссоциация солей. С точки зрения теории электролитической диссоциации **нормальной (средней) солью** называется электролит, образующий в водных растворах положительно заряженные ионы металла и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка:

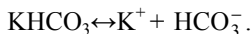
⁵⁴ Лишь с натяжкой можно считать, что H_2SO_4 диссоциирует как сильный электролит.



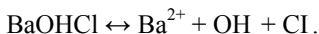
Кислые соли, образованные сильной кислотой, диссоциируют на все ионы, входящие в их состав:



Уравнение показывает, что кислая соль в какой-то мере проявляет свойства кислоты вследствие наличия в растворе ионов водорода. Если анион кислой соли представляет собой остаток слабой кислоты, то в результате диссоциации образуются катион и анион кислой соли:



Основные соли, образованные сильным основанием, распадаются в растворе на все ионы, входящие в их состав:



В этом случае основная соль в известной степени сохраняет свойства основания благодаря присутствию в растворе гидроксид-ионов. Основные соли, образованные слабыми основаниями, как правило, нерастворимы в воде, поэтому записывать уравнение диссоциации некорректно.

Кислородосодержащие кислоты, а также основания можно рассматривать как гидроксиды с общей формулой ROH , где R – соответствующий металл или неметалл. Диссоциация гидроксидов может идти по двум направлениям, указанным пунктиром:



В первом случае гидроксид обладает свойствами основания, а во втором – свойствами кислоты. Направление, по которому диссоциирует гидроксид, зависит от положения элемента R в Периодической системе, а также от заряда и радиуса ионов, образующих гидроксид. Чем меньше радиус иона и больше его заряд, тем сильнее его поляризующее действие на связь $\text{O}-\text{H}$, выражающееся в том, что катион H^+

становится подвижным. Следовательно, такому гидроксиду в большей степени присущи кислотные свойства, нежели основные. Такие гидроксиды с кислотными свойствами образуют неметаллы, например С, Р, S – им соответствуют гидратные формы, относящиеся к классу кислот (H_2CO_3 , HPO_3 , H_2SO_4). Когда ион элемента R имеет малый заряд и сравнительно большой радиус, его поляризующее действие на окружающие группы О–Н невелико и они выступают в соединении с элементом как единое целое. Поэтому гидроксиды элементов, находящихся в главных подгруппах I и II групп Периодической системы (например, KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) оказываются типичными основаниями.

Если элемент образует несколько гидроксидов, то повышение его валентности ведет к ослаблению основных и усилению кислотных свойств; так, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а H_2SO_4 – более сильная кислота, чем H_2SO_3 .

Ряд оснований, образованных металлами, находящимися ближе к середине периодов системы Д. И. Менделеева, а потому проявляющих переходные свойства от металлов к неметаллам, образуют амфотерные гидроксиды. Так, амфотерные гидроксиды образуют:

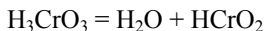
элементы II группы – бериллий и цинк;

элементы III группы – алюминий, галлий и индий;

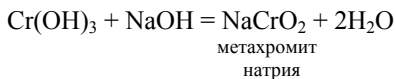
элементы других групп – хром (III), олово (II) и (IV), свинец (II) и (IV), марганец (IV).

При написании уравнений реакций между амфотерными гидроксидами и кислотами формулу гидроксида записывают в обычной для оснований форме $R - O - H$, а в реакциях со щелочью их удобнее изображать как кислоту HRO .

При наличии в гидроксиде более двух гидроксидных групп может происходить выделение из них молекул воды:

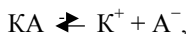


В этом случае гидроксид с растворами щелочи образует соли метакислот:



6.2.2. Слабые электролиты. Закон разбавления. Ступенчатая диссоциация

Слабыми электролитами называются вещества, которые в растворах состоят в основном из неионизированных молекул. В таких растворах между ионами и нераспавшимися на ионы молекулами устанавливается динамическое равновесие (без учета гидратации ионов):



характеризуемое тем, что в единицу времени ионизируется столько же молекул, сколько их образуется в результате обратного процесса – соединения ионов в молекулы. Стрелка большей длины указывает на направление сдвига равновесия.

К равновесным системам слабых электролитов применим закон действия масс:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}, \quad (6.7)$$

где K – константа равновесия, $[K^+]$ $[A^-]$ – концентрация катионов и анионов соответственно, моль/л; $[KA]$ – концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа равновесия K применительно к процессу диссоциации слабого электролита называется **константой диссоциации слабого электролита** и обозначается K_d (при обозначении ступеней диссоциации индекс «д» часто опускают – см. далее).

Из уравнения (6.7) видно, что константа диссоциации численно равна отношению произведения концентрации ионов в растворе слабого электролита к концентрации недиссоциированных молекул.

Константа диссоциации слабого электролита – величина постоянная при данной температуре и не зависит от концентрации раствора. Зависит от природы электролита и растворителя. Зависимость K_d от температуры определяется значениями энтальпии ионизации и гидратации и, как правило, нелинейна; характер изменения константы диссоциации некоторых слабых электролитов от температуры приведен на рисунке 6.3.

И константа диссоциации, и степень диссоциации характеризуют процесс распада электролита на ионы, полноту его протекания. Но степень диссоциации электролитов зависит от их концентрации, по-

этому для сравнения силы электролитов использовать значения α неудобно, так как для этого надо иметь растворы только одинаковых концентраций. Константа диссоциации не зависит от концентрации раствора, поэтому сравнивать электролиты по силе по константе диссоциации значительно удобнее.

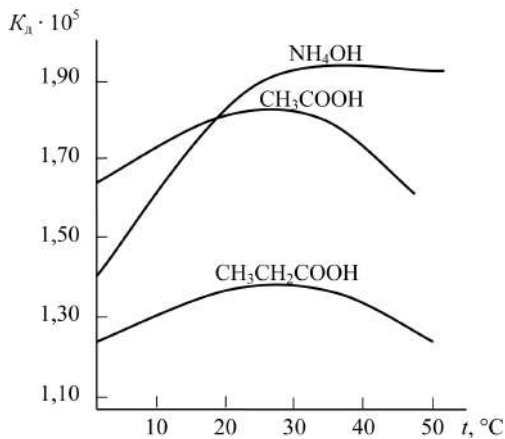


Рис. 6.3. Зависимость K_d гидроксида аммония, уксусной и пропионовой кислот от температуры

С другой стороны, степень диссоциации характеризует способность к ионизации всех электролитов — и слабых, и сильных, в то время как константа диссоциации — только слабых. Так как в разбавленных растворах сильных электролитов нет недиссоциированных молекул, то для таких растворов понятие константы диссоциации лишено физического смысла. Можно, конечно, по кажущейся степени диссоциации сильного электролита (см. п. 6.2.3) формально вычислить его константу диссоциации. Но с изменением концентрации она не будет оставаться постоянной. Значит, вычисленную величину нельзя назвать константой.

Итак, константа диссоциации может служить критерием, на основании которого электролиты подразделяются на слабые и сильные. *Слабые электролиты характеризуются константой диссоциации, у сильных электролитов она отсутствует.* Для большинства слабых электролитов значения K_d , находящиеся в интервале от $\sim 10^{-1}$ до $\sim 10^{-13}$, приводятся в таблицах (см. Приложение, табл. П.6). Такой широкий

интервал свидетельствует о том, что слабые электролиты значительно отличаются друг от друга по способностям к диссоциации и константа диссоциации является мерой этой способности. Чем меньше K_d , тем слабее электролит; чем выше константа диссоциации, тем электролит менее слабый.

Многоосновные кислоты, имеющие в своём составе два и более атомов водорода и многокислотные основания, содержащие две и более гидроксидных групп OH^- , диссоциируют ступенчато, отщепляя последовательно по одному иону H^+ и по одной группе OH^- соответственно. Каждой ступени диссоциации отвечает своя константа, поэтому, например, двухосновная сероводородная кислота H_2S имеет две константы диссоциации K_1 и K_2 :

I ступень: $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$;

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \cdot 10^{-7}.$$

II ступень: $\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$;

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

Двукислотное основание $\text{Pb}(\text{OH})_2$ диссоциирует по двум ступеням, на каждой из которых отщепляется одна гидроксидная группа:

I ступень: $\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{OH}^- + (\text{PbOH})^+$;

$$K_1 = \frac{[\text{OH}^-][\text{PbOH}^+]}{[\text{Pb}(\text{OH})_2]} = 9,6 \cdot 10^{-4}.$$

II ступень: $(\text{PbOH})^+ \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{Pb}^{2+}$;

$$K_2 = \frac{[\text{OH}^-][\text{Pb}^{2+}]}{[\text{PbOH}^+]} = 3,0 \cdot 10^{-8}.$$

Как правило, константа диссоциации каждой последующей ступени на 4–5 порядков меньше предыдущей. Это представляется понятным, поскольку, например, при диссоциации кислоты отрыв первого иона H^+ от молекулы происходит легче, чем отрыв второго иона H^+ , который удерживается не нейтральной молекулой, а отрицательно заряженным ионом.

Точно так же при диссоциации основания второй гидроксид-ион труднее отщепляется по сравнению с первым, так как второй ион OH^- удерживается не нейтральной молекулой, а положительно заряженной частицей.

Пример 6.1. Вычислить концентрацию всех ионов в 0,1 М растворе фосфорной кислоты.

Решение. По всем трём ступеням диссоциации напомним уравнения, выражения K_d и значения констант:

I ступень: $\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$;

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3}. \quad (6.8)$$

II ступень: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$;

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}. \quad (6.9)$$

III ступень: $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$;

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 5,0 \cdot 10^{-13}. \quad (6.10)$$

Как видно из приведенных уравнений диссоциации, ионы H^+ образуются по всем трём ступеням. Но из концентраций следует учитывать главным образом ту, которая обеспечивается первой ступенью диссоциации, поскольку константы диссоциации по второй K_2 и третьей K_3 ступеням на пять и десять порядков соответственно меньше, чем константа диссоциации по первой ступени K_1 .

Из уравнения диссоциации по I ступени следует, что $[\text{H}^+] \approx [\text{HPO}_4^{2-}]$, поэтому выражение (6.8) можно записать так: $K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$, где H_3PO_4 – концентрация недиссоциированной части

фосфорной кислоты, равная $C - C\alpha$ или $C - [\text{H}^+]$. Здесь C – исходная концентрация кислоты, равная по условию 0,1 моль/л; α – степень электролитической диссоциации раствора H_3PO_4 по I ступени; $C\alpha$ – часть кислоты, подвергшаяся диссоциации, и по физическому смыслу α произведение $C\alpha$ представляет собой концентрацию ионов H^+ (моль/л), образовавшихся по I ступени.

С учетом сказанного выражение (6.8) преобразуется к виду:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,1 - [\text{H}^+]} \approx 7,1 \cdot 10^{-3}.$$

Решая квадратное уравнение $[\text{H}^+]^2 + 7,1 \cdot 10^{-3}[\text{H}^+] - 7,1 \cdot 10^{-4} = 0$ относительно $[\text{H}^+]$, получим

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= -\frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{2} \pm \sqrt{\frac{(7,1 \cdot 10^{-3})^2}{4} + 7,1 \cdot 10^{-4}} = \\ &= -\frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{2} + 0,0274 = 0,0238 = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Концентрация ионов HPO_4^- составляет тоже 0,0238 моль/л. В силу равенства $[\text{H}^+]$ и HPO_4^- из выражения (6.9) следует, что $[\text{HPO}_4^{2-}] = K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Концентрацию фосфат-ионов вычислим из уравнения (6.10):

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_3 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}}{2,38 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

Следовательно: $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

Рассмотренный пример показывает, что для вычисления концентрации ионов H^+ преобладающее значение имеет первая ступень диссоциации. А поскольку сила кислоты определяется способностью её молекулы отщеплять в раствор ионы H^+ , то можно заключить, что для сопоставления относительной силы многоосновных кислот можно руководствоваться значениями их первых констант диссоциации K_1 . Так, фосфорная кислота сильнее угольной ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$), угольная кислота сильнее сероводородной, а последняя более сильная, чем борная кислота ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$).

Рассмотрим равновесия в растворе серной кислоты. Ранее (раздел 6.1), подразделяя электролиты на сильные, слабые и средней силы, мы не относили серную кислоту к сильным электролитам. Действительно, только по первой ступени H_2SO_4 диссоциирует полностью,

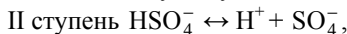
т. е. является сильным электролитом. По второй ступени распад на ионы происходит лишь частично; он характеризуется второй константой диссоциации.

Пример 6.2. Рассчитать концентрации H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} в 0,15 М растворе H_2SO_4 .

Решение. Диссоциация H_2SO_4 по двум ступеням может быть представлена уравнениями:



K_1 отсутствует:



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}. \quad (6.11)$$

Обозначим концентрацию SO_4^{2-} через x , тогда, общая концентрация H^+ может быть представлена как сумма заданной концентрации H_2SO_4 (с учетом её полной диссоциации по I ступени) и концентрации сульфат-ионов SO_4^{2-} , образующихся по II ступени,

$$[\text{H}^+] = 0,15 + x.$$

Очевидно, в соответствии с приведенными уравнениями диссоциации, что концентрация гидросульфат-ионов HSO_4^- будет равна разности между заданной концентрацией H_2SO_4 и концентрацией SO_4^{2-} .

Подставив соответствующие концентрации в выражение (6.11), получим

$$1,15 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,15 + x)x}{0,15 - x}.$$

Решая квадратное уравнение:

$$x^2 + 0,161x - 1,72 \cdot 10^{-3} = 0,$$

найдем

$$x = -0,0805 \pm \sqrt{0,0805^2 + 1,72 \cdot 10^{-3}} = -0,0805 + 0,0905 = 0,01.$$

Итак,

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ моль/л}; [\text{H}^+] = 0,15 + 0,01 = 0,16 \text{ моль/л};$$
$$[\text{HSO}_4^-] = 0,15 - 0,01 = 0,14 \text{ моль/л}.$$

Допустим, что имеется раствор слабой кислоты НА, которая диссоциирует по схеме:



Если концентрация кислоты C , моль/л, а степень её диссоциации α , то концентрация ионов водорода равна: $[\text{H}^+] = C \cdot \alpha$. Так как при диссоциации из 1 моля кислоты образуется 1 моль ионов H^+ и 1 моль анионов A^- , то концентрация анионов будет равна концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = C \cdot \alpha.$$

Концентрация недиссоциированной части электролита составит $(C - C \cdot \alpha)$, моль/л. Подставив эти значения концентраций в формулу (6.7) для вычисления константы диссоциации, получим

$$K_d = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C - C \cdot \alpha} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (6.12)$$

Это уравнение является математическим выражением **закона разбавления Оствальда**⁵⁵, который связывает между собой степень диссоциации, константу диссоциации и концентрацию. При $\alpha < 7\text{--}9\%$ значением α в знаменателе можно пренебречь и тогда уравнение приобретает более простой вид:

$$K_d = C \cdot \alpha^2, \quad (6.13)$$

откуда степень диссоциации равна

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}. \quad (6.14)$$

Из последнего уравнения вытекает одна из формулировок закона разбавления: степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации раствора.

⁵⁵ Оствальд Вильгельм Фридрих (1853–1932) – немецкий физикохимик. Один из основателей физической химии. Иностранный член-корр. Петербургской АН. Нобелевская премия (1909).

Если в уравнение (6.14) вместо C подставить величину V , называемую разбавлением ($V = \frac{1}{C}$), то зависимость степени диссоциации от концентрации выражается уравнением

$$\alpha = \sqrt{K_d \cdot V}, \quad (6.15)$$

которое отражает другую формулировку закона разбавления Оствальда: степень диссоциации слабого электролита прямо пропорциональна корню квадратному из разбавления раствора.

Пример 6.3. Константа диссоциации муравьиной кислоты, диссоциирующей по схеме $\text{НСООН} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{НСОО}^-$, составляет $1,8 \cdot 10^{-4}$. Вычислить α и $[\text{H}^+]$, если концентрация раствора кислоты равна 0,3 моль/л.

Решение 1. Используя формулу закона разбавления, находим степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,3} = 2,45 \cdot 10^{-2}, \text{ или } 2,45\%.$$

Далее, определяем концентрацию ионов водорода

$$[\text{H}^+] = C\alpha = 0,3 \cdot 2,45 \cdot 10^{-3} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Решение 2. Напишем выражение для константы диссоциации муравьиной кислоты:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]}.$$

Числитель представляет собой произведение концентраций ионов; эти концентрации равны между собой, поэтому числитель можно заменить выражением $[\text{H}^+]^2$. В знаменателе – недиссоциированная часть кислоты, которая равна $C - [\text{H}^+]$ – см. пример 6.1, в котором вычитаемым в знаменателе не пренебрегали, решали квадратное уравнение. Для решения вопроса о том, можно ли не учитывать вычитаемое в знаменателе, т. е. $[\text{H}^+]$, рекомендуется взять отношение $\frac{C}{K_d}$; если оно окажется > 100 , то вычитаемое можно не учитывать, если < 100 , то этого делать не следует и нужно решать квадратное

уравнение. В нашем примере $\frac{C}{K_d} = \frac{0,3}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 1667 (>>100)$, т. е.

$$C - [H^+] \approx C.$$

Итак, $K_d = \frac{[H^+]^2}{C}$, откуда

$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot C}, \quad (6.16)$$

$$[H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4}} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Уравнением (6.16) часто пользуются для вычисления концентрации ионов водорода в растворе слабой кислоты.

Степень диссоциации слабого электролита резко снижается при добавлении к нему сильного электролита с одноименным ионом. Если в растворе слабого электролита HX , диссоциирующего по схеме $HX \leftrightarrow H + X^-$, увеличить концентрацию H -ионов за счет прибавления сильной кислоты или концентрацию X -ионов за счет прибавления соли этой кислоты, то это приведет к сдвигу равновесия влево, т. е. к уменьшению относительного количества диссоциированных молекул. Прибавление сильной кислоты (HCl , H_2SO_4) к раствору уксусной кислоты ($CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$) увеличивает концентрацию ионов H^+ и уменьшает концентрацию ионов CH_3COO^- ; прибавление ацетата натрия увеличивает концентрацию ионов CH_3COO^- и уменьшает концентрацию ионов H^+ . В обоих случаях степень диссоциации уксусной кислоты понизится.

Пример 6.4. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты $HCIO$ равна $3 \cdot 10^{-8}$. Какова степень диссоциации кислоты в 0,1 М растворе? Вычислить концентрацию H^+ -ионов в растворе. Как изменится $[H^+]$, если к 1 л 0,1 М раствора $HCIO$ добавить 60 г гипохлорита натрия $NaClO$, диссоциирующего при этом на 75%?

Решение.

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C} = \sqrt{3 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 5,5 \cdot 10^{-4}.$$

Введение в раствор хлорноватистой кислоты гипохлорита натрия уменьшит концентрацию H^+ -ионов за счет увеличения концен-

трации ионов ClO^- . Обозначим концентрацию H^+ -ионов через x , тогда концентрация гипохлорит-ионов ClO^- будет равна x плюс концентрация ионов ClO^- , образовавшихся при диссоциации NaClO ; 60 г NaClO составляют 0,8 моль, которые при $\alpha = 0,75$ образуют $0,8 \cdot 0,75 = 0,60$ моль ионов ClO^- . Подставив эти значения в выражение для константы, получаем

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{x(x + 0,6)}{0,1} = 3 \cdot 10^{-8}; x^2 + 0,6x = 3 \cdot 10^{-9}.$$

Очень малую величину x^2 для упрощения вычислений можно не учитывать, тогда

$$0,6x = 3 \cdot 10^{-9}; [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Сравнивая эту величину с исходной, можно сделать вывод о том, что концентрация H^+ -ионов, а вместе с ней и степень диссоциации HClO в результате прибавления 0,8 моля NaClO уменьшилась в $\frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-9}} \approx$ в 11 000 раз.

6.2.3. Состояние сильных электролитов в растворе

Применительно к сильным электролитам понятия степень ионизации и неионизированная часть электролита носят условный характер.

Определяемая на опыте степень ионизации α для сильных электролитов не отражает истинной картины относительного распада электролита на ионы. Опытным путем определяется так называемая кажущаяся степень ионизации – $\alpha_{\text{каж}} = \frac{\lambda}{\lambda_0}$; она всегда ниже истинной

степени диссоциации, которая для растворов сильных электролитов близка к единице. Кристаллические решетки многих сильных электролитов, как показывают рентгенографические исследования, построены из ионов и уже одно это обстоятельство говорит о том, что сильные электролиты диссоциированы полностью и что в растворе не может быть недиссоциированных молекул. Однако с увеличением концентрации сильного электролита в растворе усиливается взаимное

притяжение разноименно заряженных ионов, которое при некотором достаточном приближении их друг к другу приводит к образованию **ионных пар**, представление о которых ввели Бьёррум⁵⁶ и Семенченко⁵⁷. Таким образом, для растворов характерно не только явление диссоциации, но и обратное ему явление **ассоциации** – соединение ионов друг с другом, а также ионов с молекулами растворенного вещества.

Важно отметить, что ассоциации подвергаются сольватированные ионы. Существование ионных пар доказано различными экспериментальными методами – измерением электропроводимости, ультразвуковым и др., образование ионных пар может сопровождаться как полной или частичной десольватацией ионов, так и неизменностью сольватных оболочек. При полной десольватации образующиеся ионные пары называются контактными, в других случаях – неконтактными (когда ионы связаны через молекулы растворителя). Ионные пары имеют высокие дипольные моменты.

Для каждого растворителя существует определенный параметр (параметр Бьёррума) q , представляющий собой расстояние, на которое подходят друг к другу ионы в процессе образования ионной пары; может быть рассчитан по формуле

$$q = \frac{z_k \cdot z_a \cdot e^2}{2\varepsilon \cdot kT}, \quad (6.17)$$

в которой z_k и z_a – заряды катиона и аниона соответственно; e – заряд электрона; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Из уравнения (6.17) следует, что увеличение зарядов ионов приводит к заметному увеличению их ассоциации. Наоборот, увеличение диэлектрической проницаемости растворителя и повышение температуры ведут к ослаблению ассоциации.

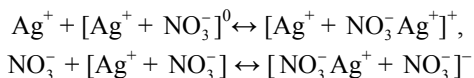
Можно считать, что если расстояние между ионами больше величины q , то их можно рассматривать как изолированные.

Для растворителей, характеризующихся высокой диэлектрической проницаемостью (например, вода), нет основания ожидать образования значительного числа ионных пар даже при очень большой кон-

⁵⁶ Бьёррум Нильс (1879–1958) – датский физикохимик. Разработал теорию ассоциации ионов в растворе.

⁵⁷ Семенченко Владимир Ксенофонович (1894–1982) – советский физикохимик. Специалист в области химической термодинамики, теории растворов. Профессор МГУ.

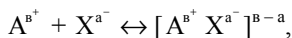
центрации ионов. Наоборот, в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, какими выступают многие органические растворители, образование ионных пар более предпочтительно. Экспериментальные измерения электропроводимости неводных растворов электролитов убедительно подтверждают изложенное. Более того, в таких растворах могут образовываться ионные тройники типа (+ – +) или (– + –). Например,



и др.

На ассоциацию влияет температура – чем она выше, тем меньше ассоциация, и наоборот.

Ионные пары схематически изображают следующим образом:



где символ $[\text{A}^{b+} \text{X}^{a-}]$ обозначает ионную пару. Например,



Процессы ассоциации подчиняются всем равновесным термодинамическим соотношениям.

Для того чтобы суммарно отразить многообразие всех факторов, влияющих на свойства сильных электролитов – электропроводимость, взаимное притяжение ионов, процессы сольватации и др., используется понятие **активность иона**. Под активностью иона в растворе понимают такую эффективную кажущуюся концентрацию его, соответственно которой он участвует в химической реакции, т. е. проявляет себя в действии. Активность выражается как произведение коэффициента активности на концентрацию. То есть

$$a_{\text{иона}} = f \cdot C_{\text{иона}}, \quad (6.18)$$

где f – **коэффициент активности**. Коэффициент активности зависит от способа выражения концентрации раствора. При этом коэффициенты активности, найденные при одном способе выражения концентрации, можно пересчитать на коэффициенты активности, отнесенные к другому способу выражения концентрации. Коэффициент активности увеличивается с уменьшением концентрации раствора за

счет увеличения расстояний между ионами и уменьшения электростатического взаимодействия. Активности ионов зависят не только от их концентраций, но также от концентраций других ионов, присутствующих в данном растворе. Суммарное влияние смеси различных ионов в растворе на активность каждого из них можно выразить с помощью **ионности среды (ионной силы раствора)**. Ионная сила раствора – это величина, которая зависит от концентраций и зарядов всех ионов, находящихся в растворе, и является мерой электростатического взаимодействия между ними.

Ионная сила раствора определяется как полусумма произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда, взятая для всех ионов данного раствора, и выражается формулой

$$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots + C_n \cdot z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} C_i z_i^2, \quad (6.19)$$

где C_1, C_2, \dots, C_n – концентрации ионов (молярные или моляльные); z_1, z_2, \dots, z_n – их заряды.

Между коэффициентом активности электролита и ионной силой раствора имеется определенная эмпирически установленная взаимосвязь. Коэффициент активности f данного электролита в растворе зависит только от ионной силы. При одинаковом значении I коэффициент активности сохраняет свое постоянное значение независимо от вида остальных электролитов, присутствующих в растворе. В водных растворах оно хорошо соблюдается до значения I , равного 0,02. Это правило справедливо как для электролита в целом, так и для каждого из составляющих его ионов в отдельности. Существуют справочные таблицы значений коэффициентов активности ионов различных зарядов при разных значениях ионной силы (Приложение, табл. П.5).

При одном и том же значении I коэффициент активности уменьшается с увеличением заряда иона. Чем меньше I (чем больше разбавлен раствор), тем больше коэффициент активности иона данного заряда, тем в большей степени его активность (активная концентрация) приближается к аналитической концентрации. Для ионов с большим зарядом изменение коэффициента активности более резкое, чем для ионов с меньшим зарядом.

В разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности ионов с одним и тем же зарядом приблизительно одинаковы. При значениях ионной силы $I \leq 0,01$ зависимость коэф-

коэффициента активности иона f^{\pm} от ионной силы раствора выражается в соответствии с теорией Дебая^{58*} и Гюккеля⁵⁹:

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I}, \quad (6.20)$$

где z – заряд иона.

В области умеренных значений ионной силы ($0,01 < I < 0,1$) коэффициент активности рассчитывают по формуле

$$\lg f = -\frac{0,5z^2\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}. \quad (6.21)$$

При более высоких значениях I ($0,1 - 0,7$) расчет коэффициента активности производят по уравнению

$$\lg f = -\frac{0,5z^2\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} + 0,2z^2\sqrt{I}. \quad (6.22)$$

Ионная сила – удобная характеристика раствора, учитывающая взаимодействие ионов, что важно применительно к растворам сильных электролитов в целом, и для биологических систем и физиологических растворов в частности. Для таких растворов, например для 9%-ного раствора NaCl, ионная сила составляет, как правило, 0,15.

Пример 6.4. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, в 1 л которого содержатся 0,01 моль $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 моль MgSO_4 .

Решение. Ионная сила раствора равна:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 2^2 \cdot C_{\text{NO}_3^-} \cdot 1^2 \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2 = \\ &= \frac{1}{2} (2 \cdot 0,01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,07. \end{aligned}$$

⁵⁸ Дебай Петер Йозеф (1884–1966) – голландский физик и физикохимик. Именем Дебая названа единица измерения дипольных моментов. Совместно с Э. А. Хюккелем разработал теорию сильных электролитов. Иностранный член АН СССР (с 1924 г.). Нобелевская премия (1936).

⁵⁹ Хюккель Эрик Арманд (1896–1980) – немецкий физик и химик-теоретик. Совместно с П. Дебаем разработал (1923) теорию сильных электролитов. Занимался применением законов квантовой механики к энергии связей в химических соединениях.

Поскольку I лежит в интервале от 0,01 до 0,1, для нахождения коэффициентов активности ионов воспользуемся формулой (6.18):

$$\lg f_{\text{Mg}^{2+}} = \lg f_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,5z^2\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} = \frac{0,5 \cdot 4\sqrt{0,07}}{1+1,5\sqrt{0,07}} = -0,38;$$

$$f_{\text{Mg}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,42.$$

Подобным образом находим коэффициент активности нитрат-иона:

$$\lg f_{\text{NO}_3^-} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,07}}{1+1,5\sqrt{0,07}} = -0,094; f_{\text{NO}_3^-} = 0,81.$$

Пользуясь соотношением $a = f \cdot C$, рассчитываем активность каждого иона:

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,02 \cdot 0,42 = 0,0084 \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{NO}_3^-} = 0,02 \cdot 0,81 = 0,0162 \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,42 = 0,0042 \text{ моль/л}.$$

Пример 6.5. Найти значения коэффициентов активности ионов Br^- , CO_3^{2-} , AlO_3^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ в растворе с ионной силой 0,006.

Решение. При ионной силе раствора менее чем 0,01 коэффициент активности ионов следует вычислять по формуле

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I}.$$

$$\lg f_{\text{Br}^-} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,006} = -0,0387; f_{\text{Br}^-} = 0,91.$$

$$\lg f_{\text{CO}_3^{2-}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,006} = -0,155; f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,70.$$

$$\lg f_{\text{AlO}_3^{3-}} = -0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,006} = -0,348; f_{\text{AlO}_3^{3-}} = 0,45.$$

$$\lg f_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}} = -0,5 \cdot 4^2 \cdot \sqrt{0,006} = -0,620; f_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}} = 0,24.$$

Расчеты показали, что коэффициент активности иона закономерно уменьшается с увеличением его заряда.

6.2.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Индикаторы

Химически чистая вода является очень слабым электролитом. Из 556 миллионов молекул H_2O лишь одна подвергается распаду на ионы. Степень электролитической диссоциации при этом составляет

$$\frac{1}{556 \cdot 10^6} \cdot 100 = 1,8 \cdot 10^{-7}\%.$$

Отсюда и ничтожно малая удельная электропроводимость κ воды, которая при 25°C равна $6,33 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Для сравнения: κ 0,01 М раствора KCl при этой же температуре составляет $1,41 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, т. е. электрическая проводимость раствора KCl более чем в 20 тысяч раз превышает электропроводимость воды.

В воде имеет место сильно смещенное влево равновесие $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, которое описывается уравнением константы диссоциации воды:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (6.23)$$

равной $1,8 \cdot 10^{-16}$ при 25°C .

Последнее уравнение можно преобразовать:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]. \quad (6.24)$$

Величина $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W$ носит название **ионного произведения воды**.

Таким образом, $K_W = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$. Численное его значение при 25°C равно 10^{-14} , так как $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,6$ моль/л – концентрация неионизированных молекул, практически равная числу молей в 1 л воды ($1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1,0008 \cdot 10^{-14} = 10^{-14}$).

Поскольку ионизация воды – процесс эндотермический ($\Delta H^0 = +55,7 \text{ кДж}$), то повышение температуры приводит к увеличению K , а следовательно, к возрастанию K_W :

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	100
$K_W \cdot 10^{14}$	1,114	1,0008	59,0

Ионное произведение воды независимо от того, содержит она кислоту, щелочь или не содержит их, всегда равно 10^{-14} (25°C). В чистой воде концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ равны между собой и концентрация каждого из ионов равна $\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

В тех случаях, когда в воду внесена кислота, концентрация ионов $[H^+]$ возрастает и становится большей, чем 10^{-7} моль/л, а концентрация ионов $[OH^-]$ уменьшается до такой величины что K_w остается постоянной. Например, если $[H^+]$ составляет 10^{-5} моль/л, то $[OH^-] = 10^{-9}$ моль/л, при этом произведение концентраций ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ равно 10^{-14} моль/л. Таким образом для растворов кислот $[H^+] > 10^{-7}$ и $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л, для растворов щелочей $[OH^-] > 10^{-7}$ и $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л. Нейтральная среда соответствует $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Однако в практической деятельности кислотность или щелочность среды выражают отрицательным десятичным логарифмом от $[H^+]$, обозначая этот показатель как рН (**водородный показатель**; Сёренсен⁶⁰, 1909):

$$pH = \lg[H^+]. \quad (6.25)$$

Аналогично водородному показателю иногда пользуются показателем рОН; $pOH = \lg[OH^-]$. Например, при концентрации $[H^+] = 10^{-4}$ и $[OH^-] = 10^{-10}$ моль/л $pH = 4$ или $pOH = 10$, так что $pH + pOH = 14$. Характер среды, выраженный через рН и рОН, показан на рисунке 6.4.

Конечно, могут существовать и все промежуточные (между целочисленными) значения водородного и гидроксидного показателей. Значения рН растворов инструментальными методами (с помощью рН-метров) можно определить с точностью до 0,01. При использовании цветных индикаторов точность определения снижается до 0,1. Поэтому, очевидно, практически нейтральную среду можно определить диапазоном $pH = 7,0 \pm 0,1$. При экспериментальном определении рН фактически находится не концентрация водородных ионов, а их активность, т. е. $pH = -\lg a_{H^+}$. Активные концентрации ионов H^+ используют также применительно к растворам с большей ионной силой, а также в расчетах, требующих большой точности.

⁶⁰ Сёренсен Сёрен Петер Лауриц (1868–1939) – датский биохимик. Автор шкалы измерения кислотности растворов рН. Член Датской королевской академии наук.



Рис. 6.4. Схема обозначений реакции среды

Химическим путем pH растворов можно определить с помощью кислотно-основных индикаторов (сокращенно Ind) – веществ, изменяющих окраску в известных пределах pH. К индикаторам относятся вещества, являющиеся слабыми электролитами, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Различают **кислотные и основные индикаторы**, обозначаемые соответственно HInd и IndOH.

Рассмотрим механизм действия индикатора на примере HInd. Будучи слабым электролитом, он обратимо ионизируется:



изменяя при этом окраску. Например, молекулы фенолфталеина бесцветны (окраска 1), а ионы – красно-малинового цвета (окраска 2). При внесении щелочи в раствор концентрация гидроксидных ионов увеличивается, что ведет к связыванию ионов H^+ в воду: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$, отчего равновесие, выражаемое уравнением (6.23), смещается вправо. Это влечет за собой переход окраски 1 в окраску 2. Иными словами, при индикаторе фенолфталеине раствор окрашивается в малиновый цвет. Для каждого индикатора существует свой интервал значений pH, связанный с изменением окраски и называемый **областью перехода**. При подкислении раствора концентрация $[\text{H}^+]$ – ионов увеличивается и равновесие смещается влево. Следствием этого будет приобретение раствором окраски 1 (фенолфталеин становится бесцветным). Аналогичен механизм действия и основного индикатора.

Наиболее распространенными индикаторами являются фенолфталеин (область перехода 8,2–10,0), лакмус (5,0–8,0), метилоранж (3,14–4,4). Характеристики кислотно-основных индикаторов приведены в Приложении (табл. П.7).

Пример 6.5. Вычислить pH 1%-ного раствора муравьиной кислоты, считая, что плотность раствора 1 г/мл. $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Решение. 1 л раствора содержит 10 г HCOOH, что составляет $\frac{10}{46} = 0,22$ моль.

По формуле (6.16) находим концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,22} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

В соответствии с формулой (6.22):

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(6,3 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 6,3 = 3 - 0,8 = 2,2.$$

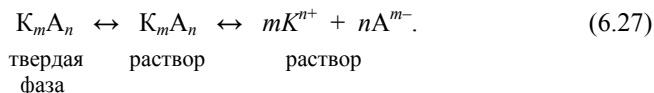
С определением кислотности среды приходится иметь дело на химических и других предприятиях, в химических лабораториях. Водородный показатель среды имеет важное значение при протекании биохимических процессов в организмах, в том числе в организме человека, при осуществлении превращений в различных производствах, например в кондитерском, хлебопекарном. Кислотность (щелочность) растворов, использующихся в производствах и технологиях, предопределяет их коррозионное действие на металлы, находящиеся в соприкосновении с растворами. В медицине значимой характеристикой физиологических растворов, в частности желудочного сока, является их уровень кислотности. Кислотность среды как экологический фактор оказывает сильное влияние на характер и распределение организмов, приспособленных к обитанию в водной среде.

Обобщая сказанное, можно заключить, что реакция среды раствора – одна из самых важных его характеристик.

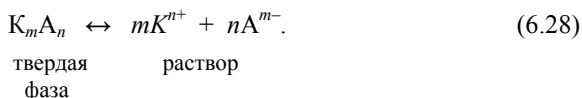
6.2.5. Производство растворимости

Если взять насыщенный раствор какого-либо труднорастворимого электролита $K_m A_n$, находящегося в соприкосновении с твердой фазой, то в такой гетерогенной системе непрерывно протекают два процесса: с одной стороны, $K_m A_n$ из твердой фазы переходит в раствор, претерпевая при этом распад на ионы mK^{n+} и nA^{m-} , с другой

стороны, ионы, взаимодействуя друг с другом, образуют недиссоциированные молекулы $K_m A_n$, которые из раствора переходят в твердую фазу. Оба процесса протекают с одинаковой скоростью, т. е. система находится в состоянии динамического равновесия:



Насыщенный раствор малорастворимого электролита является в то же время разбавленным раствором, поэтому он диссоциирует практически нацело; тогда выражение (6.27) примет вид:



Последнее равновесие характеризуется величиной константы равновесия (к растворам труднорастворимых веществ применим закон действия масс), которую называют **произведением растворимости** и обозначают **ПР**:

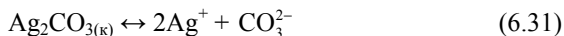
$$K = \text{ПР}_{K_m A_n} = a_{K^{n+}}^m \cdot a_{A^{m-}}^n = f_{K^{n+}} \cdot [K^{n+}]^m \cdot f_{A^{m-}} \cdot [A^{m-}]^n. \quad (6.29)$$

Поскольку раствор труднорастворимого электролита является разбавленным и не содержит посторонних ионов, то активности ионов в растворе можно приравнять к их концентрациям ($f_{K^{n+}} \approx 1$ и $f_{A^{m-}} \approx 1$), тогда

$$K = \text{ПР}_{K_m A_n} = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \text{const.} \quad (6.30)$$

Таким образом, в насыщенном растворе труднорастворимого соединения произведение концентраций его ионов в степенях, численно равных стехиометрическим коэффициентам, при данной температуре есть величина постоянная и называется **произведением растворимости**.

Например, равновесие в системе



описывается уравнением

$$K = \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = [\text{Ag}^+]^2 + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (6.32)$$

В выражение (6.32) не входит концентрация вещества Ag_2CO_3 , находящегося в конденсированной фазе. Для расчёта ПР карбоната серебра воспользуемся уравнением (4.19) применительно к рассматриваемой гетерогенной системе:

$$\Delta G = -RT \ln \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3},$$

Откуда при температуре 25°C с учетом величины ΔG° процесса (6.31) находим

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = e^{\frac{-67920}{8,31 \cdot 298}} = 1,22 \cdot 10^{-12}.$$

Произведение растворимости характеризует растворимость S малорастворимого электролита. Чем меньше величина ПР, тем в меньшей степени вещество переходит в раствор, и наоборот. Так, для хлорида серебра $\text{ПР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, а для йодида серебра – $8,3 \cdot 10^{-17}$ при 25°C . Поскольку

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-],$$

то в 1 л насыщенного при этой температуре раствора AgCl концентрация каждого из ионов составляет

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

что равнозначно растворимости S соли. Для раствора AgI концентрация ионов Ag^+ и I^- , а значит, и растворимость соли равна $\sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$.

Зависимость растворимости труднорастворимых электролитов общей формулы K_mA_n от произведения растворимости выражается формулой

$$S_{\text{K}_m\text{A}_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{\text{K}_m\text{A}_n}}{m^m \cdot n^n}}. \quad (6.33)$$

В случае бинарного электролита ($m = n = 1$), как мы уже видели, формула приобретет вид: $S = \sqrt{\text{ПР}}$. Растворимость малорастворимого электролита, распадающегося на три иона, например, CaF_2 ($m = 1, n = 1$) следует рассчитывать по формуле: $S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}$ и т. д.

Произведения растворимости труднорастворимых электролитов при 25°C приведены в Приложении (табл. П.8). В этой же таблице даны значения показателя растворимости $P^{PP} = -\lg PP$. Для электролитов, распадающихся на одинаковое число ионов, чем выше величина P^{PP} , тем менее растворим электролит. И, напротив, чем меньше значение показателя растворимости труднорастворимого электролита, тем в большей степени он переходит в раствор.

Исходя из произведения растворимости, можно предвидеть, выпадет или не выпадет данное вещество в осадок. Так, в 0,001 М растворе CaSO_4 осадок не выпадет, так как ионное произведение (ИП) $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \cdot 0,001 = 10^{-6}$ меньше, чем PP_{CaSO_4} , которое равно $2,5 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, этот раствор будет ненасыщенным, и при введении в этот раствор кристаллов соли они будут растворяться. Если $\text{ИП} > PP$, то из раствора будет выпадать осадок.

Так как произведение растворимости есть величина постоянная при данной температуре, то введение одноименного иона в систему «раствор – осадок» будет смещать равновесие в сторону выпадения осадка. Например, при добавлении к насыщенному раствору BaSO_4 хорошо растворимого хлорида бария, содержащего ион Ba^{2+} , одноименной с ионом труднорастворимой соли происходит связывание ионов SO_4^{2-} и равновесие между осадком и раствором сместится в сторону образования твердой фазы. Данную закономерность используют в тех случаях, когда требуется возможно более полное выделение из раствора малорастворимой соли. Например, в аналитической химии при выполнении гравиметрического (весового) анализа.

Пример 6.6. Произведение растворимости SrSO_4 составляет $3,2 \cdot 10^{-7}$. Вычислить растворимость SrSO_4 . Во сколько раз уменьшится растворимость сульфата стронция после прибавления к 1 л его насыщенного раствора 0,4 моля Na_2SO_4 , диссоциирующего при этом на 70%?

Решение. Растворимость SrSO_4 S равна

$$S = \sqrt{PP} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Обозначим растворимость SrSO_4 после прибавления Na_2SO_4 через S' , моль/л. Тогда концентрация ионов $\text{SO}_4^{2-} = (S' + 0,28)$, моль/л, где 0,28 моль/л есть концентрация сульфат-ионов после прибавления

0,4 моля Na_2SO_4 , диссоциирующего на 70%. Величина ПР остается постоянной, поэтому

$$S'(S' + 0,28) = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ или } (S')^2 + 0,28S' = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

S' – малая величина (растворимость соли уменьшилась после прибавления Na_2SO_4), значит, $(S')^2$ – очень малая величина, значением которой можно пренебречь. Получаем

$$0,28S' = 3,2 \cdot 10^{-7}, \text{ откуда } S' = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Значит, произошло уменьшение растворимости в $\frac{5,7 \cdot 10^{-4}}{1,14 \cdot 10^{-6}} = 500$ раз.

Пример 6.7. Вычислить растворимость хлорида серебра в 0,05 М растворе нитрата калия и сравнить её с растворимостью AgCl в чистой воде. $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Обозначим растворимость AgCl в чистой воде через S , моль/л, а в растворе нитрата калия – через S' , моль/л. Растворимость в воде бинарного труднорастворимого электролита равна $\sqrt{\text{ПР}}$, поэтому $S = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для определения растворимости осадка AgCl в растворе нитрата калия необходимо вычислить ионную силу раствора и коэффициенты активности f_{K^+} и $f_{\text{NO}_3^-}$ (они равны между собой).

При вычислении ионной силы концентрациями ионов Ag^+ и Cl^- можно пренебречь, так как они незначительны по сравнению с концентрациями ионов посторонней соли.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05.$$

По таблице П.5 Приложения находим коэффициент активности однозарядного иона при ионной силе 0,05; он равен 0,84. Итак, $f_{\text{K}^+} = f_{\text{NO}_3^-} = 0,84$.

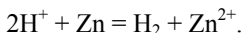
В соответствии с уравнением (6.29):

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{AgCl}} &= f_{\text{K}^+} \cdot [\text{K}^+] \cdot f_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-] = f^2 \cdot (S')^2 \\ \text{и } S' &= \sqrt{\frac{\text{ПР}}{f^2}}; S' = \frac{1,33 \cdot 10^{-5}}{0,84} = 1,58 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Растворимость AgCl на фоне 0,05 М раствора нитрата калия выше, чем в чистой воде, в $\frac{1,58 \cdot 10^{-5}}{1,33 \cdot 10^{-5}} = 1,19$ раза.

6.2.6. Ионные реакции и гидролиз солей

Существенное свойство электролитов заключается в том, что реакции, протекающие в их растворах, являются реакциями между ионами. Именно ионы определяют реакционную способность растворов электролитов. Так, безводный хлороводород, растворённый в бензоле, не реагирует с цинком, в то время как водный раствор HCl вступает в реакцию с этим металлом с выделением водорода. Причина этого факта ясна – в бензоле хлороводород не ионизирует, а в воде образует ионы H^+ , которые и восстанавливаются цинком до молекулярного водорода:



Другой пример. Сода Na_2CO_3 и лимонная кислота $C_6H_8O_7$, взятые в твердом (кристаллическом) виде, могут находиться в соприкосновении длительное время без химического взаимодействия. Но если в смесь этих веществ внести воду, то начнётся реакция с выделением углекислого газа, образовавшегося за счёт взаимодействия ионов водорода с карбонат-ионами, появление которых обусловлено диссоциацией в водном растворе кислоты и соды соответственно. Эти и другие примеры показывают, что *в растворах электролитов химическому взаимодействию предшествует стадия ионизации вещества.*

Вторая особенность реакций между ионами – их высокая скорость. Причиной этого является низкая энергия активации большинства ионных реакций.

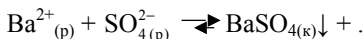
Обычно при написании химических уравнений, когда не затрагиваются вопросы смещения равновесия, между исходными веществами и конечными продуктами ставится знак « \rightleftharpoons ». Но при изучении настоящего раздела главное обстоятельство, на котором акцентируется внимание, – смещение равновесия в ту или другую сторону. Поэтому смещение равновесия будем обозначать с помощью стрелок разной длины, направленных в разные стороны; при этом стрелка большей длины будет указывать, в какую именно сторону смещено химическое равновесие.

Рассмотрим три случая обменных реакций в растворах электролитов и реакции комплексообразования – во всех четырёх типах реакций равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов реакции.

– *Реакции, идущие с выделением осадка.* При сливании, например, раствор хлорида бария и сульфата натрия выпадает белый осадок сульфата бария:

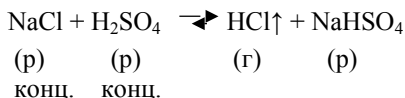


Сущность этого процесса выражает ионное уравнение:

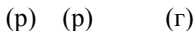


Поскольку BaSO_4 выпадает в осадок, который почти не участвует в обратной реакции, то и равновесие рассматриваемого процесса сильно смещено вправо, т. е. реакция практически идёт до конца ($\Delta G^0 = -60$ кДж/моль).

– *Реакции, сопровождающиеся выделением газообразных (легколетучих) веществ.* При взаимодействии концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты выделяется газообразный хлороводород:

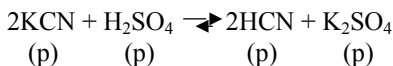


или в краткой ионной форме $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl}\uparrow$.

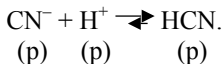


Равновесие данной реакции смещено вправо, так как HCl удаляется из сферы реакции. Путём нагревания можно почти полностью удалить HCl из раствора. Действительно, так как в подобного рода процессах $\Delta S^0 > 0$, то, согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, повышение температуры приведет к уменьшению ΔG и, значит, к ещё большему сдвигу равновесия вправо.

– *Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов.* Если к раствору цианида калия прибавить, например, раствор H_2SO_4 , то произойдет обменная реакция

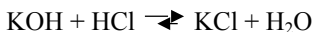


или

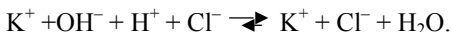


В результате получается малодиссоциирующее соединение HCN. Поэтому равновесие сместится почти полностью вправо ($\Delta G^0 = -53$ кДж/моль) и реакция практически дойдет до конца. На основании этого примера можно сделать вывод, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей⁶¹ (аналогично сильные основания вытесняют слабые).

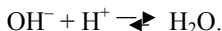
К процессам, идущим в сторону образования малодиссоциированных соединений, относятся также **реакции нейтрализации**. Они протекают практически необратимо только в случае нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, например



или в ионном виде:

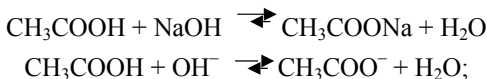


Практическая необратимость таких реакций обусловлена тем, что в образовавшемся растворе единственным и очень малодиссоциированным соединением является вода. Краткая ионная форма уравнения в этом случае имеет вид:

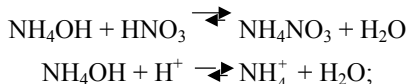


Несколько иначе протекают реакции нейтрализации:

а) слабой кислоты сильным основанием, например:

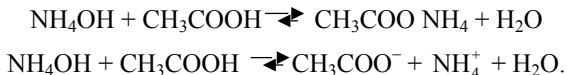


б) слабого основания сильной кислотой, например



⁶¹ Так бывает не всегда. Например, реакция $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ смещена вправо за счет очень малой растворимости CuS. В итоге слабая кислота H_2S вытесняет сильную – H_2SO_4 .

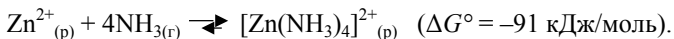
в) слабого основания слабой кислотой, например



В таких системах равновесия сильно смещены вправо, т. е. в сторону образования воды, но не полностью, так как вода в них не единственное малодиссоциированное вещество.

При строго эквивалентных количествах основания и кислоты первый раствор имеет слабощелочную реакцию, второй – слабокислую, а третий – нейтральную реакцию. В последнем случае нейтральность не означает, что эта реакция протекает необратимо, а обуславливается равенством констант диссоциации гидроксида аммония и уксусной кислоты.

Реакции, идущие с образованием комплексных ионов. Часто ионы различных электролитов, соединяясь между собой или с молекулами, находящимися в растворе, образуют комплексные ионы, например:



Комплексные ионы обычно слабо диссоциируют, и поэтому реакция протекает практически необратимо в сторону их образования.

Рассмотренными примерами не исчерпываются возможные случаи ионнообменных реакций и процессов комплексообразования. Важно, что все эти реакции практически необратимы. В некоторых учебниках и учебных пособиях о таких реакциях иногда пишут, что они «доходят до конца».

В действительности реакции до конца доходить не могут (именно поэтому стрелки направлены в обе стороны), потому что абсолютно нерастворимых веществ не существует, как нет и веществ, не подвергающихся ионизации. В так называемых реакциях, идущих до конца, между молекулами и ионами устанавливается равновесие, сильно сдвинутое в сторону образования молекулярных продуктов или комплексных ионов. Правильнее сказать, что они практически идут до конца. О совершенно необратимых процессах см. ранее (п. 3.5).

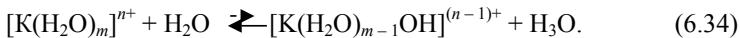
Суть ионных реакций отчетливо проявляется тогда, когда они представлены в кратком виде. Для правильного написания краткого ионного уравнения необходимо руководствоваться следующим правилом: *сильные электролиты, хорошо растворимые в воде, записы-*

ваются в виде ионов; слабые электролиты (вода – самый слабый электролит в водных растворах), труднорастворимые вещества и газообразные соединения следует записывать в виде молекул.

Реакции взаимодействия между составными частями растворителя и растворенного вещества называются **сольволизом** (для воды – **гидролизом**). В неорганической химии наиболее известны реакции гидролиза солей – *ионнообменные реакции солей с водой, ведущие к образованию слабого электролита и изменению реакции среды*.

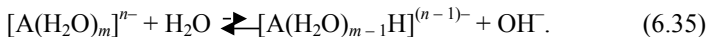
Механизм гидролиза может быть объяснен на основе поляризационных явлений между ионами и молекулами (см. раздел 2.8). Ранее (см. раздел 6.2) было показано, что ионы солей в растворе существуют в виде аквакомплексов, образованных за счет донорно-акцепторных или водородных связей.

Катионы K^{n+} связываются в растворе с гидратирующими их молекулами воды донорно-акцепторной связью; донором являются атомы кислорода, имеющие две свободные электронные пары, акцептором – катионы, имеющие свободные квантовые ячейки. Чем больше заряд катиона и чем меньше его размер, тем значительнее будет поляризующее действие K^{n+} на молекулы воды, результатом которого является образование гидроксо-аквакомплекса и иона гидроксония:



Сильным поляризующим действием обладают ионы *d*- и *f*-элементов, а также высокозаряженные ионы *p*-элементов.

Анионы A^{n-} связываются с молекулами воды водородной связью. При достаточно сильном воздействии анион способен оторвать протон и перейти в состав молекулы кислоты или кислой соли; при этом из раствора высвобождаются гидроксид-ионы:



Взаимодействие анионов с протоном тем значительнее, чем больше заряд аниона и меньше его радиус. Наибольшим сродством к протону обладают анионы слабых кислот.

Чем сильнее поляризующее действие K^{n+} на молекулы воды, тем в большей степени будет протекать гидролиз с подкислением раствора. Чем сильнее воздействие аниона на молекулы воды, тем полнее будет протекать гидролиз с образованием свободных OH^- -ионов.

В дальнейшем форма записи уравнений гидролиза не будет учитывать существование аквакомплексов катионов и анионов –

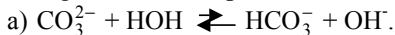
упрощённо будем считать, что ионы находятся в «свободном» состоянии.

Различают четыре случая гидролиза.

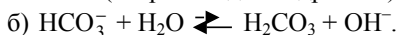
– Если катион и анион имеют небольшие заряды и значительные размеры, то их поляризующее действие на молекулы воды мало и взаимодействие с водой практически не происходит. Это катионы Na^+ , K^+ , Ba^{2+} и др. и анионы Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и др.

Поэтому можно сказать, что **соли сильных оснований и кислот гидролизу не подвергаются**. В этом случае равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не нарушается. Растворы таких солей практически нейтральны ($\text{pH} = 7$).

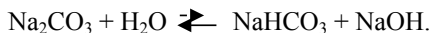
– Если соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (S^{2-} , CO_3^{2-} , CN^- и др.) с большой донорной способностью, то происходит **гидролиз по аниону**, например:



Раствор имеет щелочную среду ($\text{pH} > 7$), так как содержит в избытке гидроксид-ионы. Равновесие гидролиза сдвинуто справа налево, так как вода является более слабым электролитом, чем гидрокарбонат-анион. Образовавшийся гидрокарбонат-ион может далее гидролизаться (вторая стадия гидролиза):



Но эта стадия протекает в значительно меньшей степени по сравнению со стадией а), поскольку образующаяся на второй стадии угольная кислота H_2CO_3 диссоциирует гораздо сильнее, чем гидрокарбонат-ион HCO_3^- , образовавшийся на первой стадии гидролиза ($K_1 \gg K_2$). Молекулярное уравнение гидролиза обычно записывают по первой стадии:



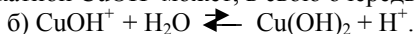
Нетрудно предугадать, что анион фосфорной кислоты PO_4^{3-} гидролизуеться, в принципе, по трём стадиям (ступеням), но в несравненно большей степени гидролиз протекает по первой ступени.

– Если соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, то происходит **гидролиз по катиону**. Примером служит процесс:



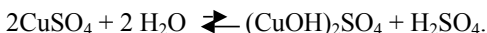
Гидролиз протекает вследствие образования слабоионизирующей частицы CuOH^+ . Равновесие ионизации воды смещается и в рас-

творе появляется избыток ионов водорода, поэтому реакция среды кислая ($\text{pH} < 7$). Очевидно, чем слабее образующееся основание, тем полнее протекает гидролиз. Образующийся на первой стадии гидроко-катион CuOH^+ может, в свою очередь, подвергаться гидролизу:



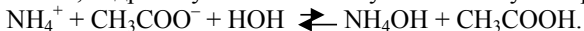
Но эта стадия протекает в значительно меньшей степени, чем стадия а), так как Cu(OH)_2 более сильный электролит, чем CuOH^+ .

Молекулярное уравнение по стадии а):

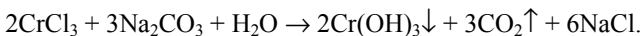


На основании изложенного можно заключить, что анионы слабых многоосновных кислот и катионы слабых многокислотных оснований гидролизуются в несколько стадий (их число равно основности кислоты или кислотности основания). Главной (основной) стадией является первая; гидролизом по второй и третьей ступеням можно пренебречь.

– Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, гидролизуеться по катиону и по аниону. Например,



Реакция среды в этом случае зависит от соотношения констант диссоциации слабых электролитов, образующихся в результате гидролиза; растворы солей такого типа могут иметь слабокислую или слабощелочную среду, т. е. pH раствора близок к 7. Гидролиз некоторых солей, образованных очень слабыми основаниями и многоосновными кислотами, протекает необратимо, например гидролиз сульфидов и карбонатов Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} . Эти соединения в водном растворе не существуют. При взаимодействии солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} с растворами сульфидов и карбонатов в осадок выпадают гидроксиды металлов и образуются соответствующие слабые кислоты:



В этом случае происходит взаимное усиление гидролиза двух солей – CrCl_3 и Na_2CO_3 . Гидролиз протекает необратимо, поэтому стрелка направлена в одну сторону – слева направо.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза h и константой гидролиза K_h . **Степень гидролиза** представляет собой отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул:

$$h = \frac{C_r}{C}, \quad (6.36)$$

где C_r – концентрация гидролизованной части вещества; C – общая концентрация растворенного вещества.

В растворах умеренных концентраций степень гидролиза при комнатной температуре невелика. Например, для NH_4Cl при концентрации 0,01 моль/л $h = 0,024\%$; для 0,1 М раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ h составляет около 0,5%.

Пусть гидролизу подвергается однозарядный анион слабой кислоты:



Выражение для константы равновесия этого процесса:

$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (6.37)$$

можно преобразовать таким образом:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}.$$

В последнем уравнении K и $[\text{H}_2\text{O}]$ – величины постоянные, поэтому их произведение тоже величина постоянная при данной температуре; она называется **константой гидролиза** и обозначается K_r :

$$K_r = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}. \quad (6.38)$$

Умножив числитель и знаменатель уравнения (6.38) на $[\text{H}]^+$, получим

$$K_r = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}.$$

В этом выражении $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]$ представляет собой ионное произведение воды K_W , а дробь $\frac{[\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}$ есть величина, обратная константе диссоциации кислоты HCN , поэтому

$$K_r = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}}, \quad (6.39)$$

где $K_{\text{кисл}}$ – константа диссоциации кислоты.

Аналогично для соли, гидролизующейся по катиону (например, для NH_4Cl):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_{\text{осн}}}, \quad (6.40)$$

где $K_{\text{осн}}$ – константа диссоциации основания, образовавшегося в результате гидролиза.

Если соль гидролизруется и по катиону, и по аниону, то

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}. \quad (6.41)$$

Эти уравнения для константы гидролиза служат количественным подтверждением сделанной ранее качественной оценки: чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем в большей степени он протекает. Связь между степенью гидролиза и константой гидролиза выражается той же формулой, которая справедлива для степени и константы диссоциации:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}, \quad (6.42)$$

где C – концентрация соли, моль/л.

Пример 6.8. Какова степень гидролиза ацетата натрия в 0,1 М растворе и чему равен pH этого раствора?

Решение 1. Соль гидролизруется по аниону:



Константа гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}.$$

Степень гидролиза:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{5,5 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,4 \cdot 10^{-5}, \text{ или } 7,4 \cdot 10^{-3}\%.$$

Концентрация гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = C \cdot h = 0,1 \cdot 7,4 \cdot 10^{-5} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Гидроксидный показатель:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(7,4 \cdot 10^{-6}) = 6 - 0,87 = 5,13.$$

Водородный показатель:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,13 = 8,87.$$

Решение 2. Выражение для константы гидролиза в соответствии со схемой процесса:

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Концентрация образовавшейся уксусной кислоты равна концентрации OH^- -ионов, и каждая из этих величин в отдельности равна той части моля соли, которая подверглась гидролизу; равновесную концентрацию ацетат-иона ввиду малой степени гидролиза принимаем равной исходной концентрации соли, т. е. 0,1 моль/л.

Тогда

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C},$$

откуда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C} = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

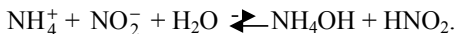
Далее, как и в 1-м варианте решения, вычисляем последовательно pOH и pH : $\text{pOH} = 5,13$ и $\text{pH} = 8,87$.

Наконец, из соотношения $[\text{OH}^-] = C \cdot h$ находим степень гидролиза:

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{7,4 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 7,4 \cdot 10^{-5}, \text{ или } 7,4 \cdot 10^{-3}\%.$$

Пример 6.9. Какова реакция среды в растворе нитрита аммония?

Решение. NH_4NO_2 – соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, значит, гидролизуется и по катиону, и по аниону:



Свободных ионов H^+ и OH^- в результате гидролиза не образуется, тем не менее это не означает, что среда нейтральная. Характер среды в этом случае зависит от соотношения констант диссоциации

слабых электролитов, образовавшихся при гидролизе, и не зависит от концентрации раствора. $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HNO}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$, т. е. $K_{\text{кисл}} > K_{\text{осн}}$ и, значит, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$. В растворе нитрита аммония среда слабокислая. Действительно, инструментальные методы определения водородного показателя свидетельствуют, что pH в растворе этой соли равен $\approx 6,3$.

Степень гидролиза солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, вычисляют по формуле

$$h = \frac{\sqrt{K_{\text{г}}}}{1 + \sqrt{K_{\text{г}}}}. \quad (6.43)$$

При малых значениях $\sqrt{K_{\text{г}}}$ эта формула упрощается и приобретает вид:

$$h \approx \sqrt{K_{\text{г}}}. \quad (6.44)$$

Водородный показатель такого рода солей рассчитывают по уравнению

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн}}, \quad (6.45)$$

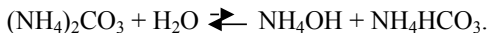
где $\text{p}K_{\text{кисл}}$ и $\text{p}K_{\text{осн}}$ – показатели кислоты и основания соответственно; их значения, как уже отмечалось, приводятся в таблицах вместе со значениями констант диссоциации.

Пример 6.10. Вычислить степень гидролиза и pH водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Решение. При гидролизе этой соли устанавливаются равновесия:



или в молекулярной форме



Константа гидролиза равна

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{осн}} \cdot K_2} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4,7 \cdot 10^{-11}} = 1,2 \cdot 10^1 = 12.$$

Степень гидролиза рассчитываем по формуле (6.43):

$$h = \frac{\sqrt{12}}{1 + \sqrt{12}} = \frac{3,46}{4,46} = 0,776, \text{ или } 77,6\%.$$

Водородный показатель определяем по уравнению (6.45):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 10,3 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 = 9,9.$$

Пример 6.11. Каковы степень гидролиза и водородный показатель водного раствора ацетата аммония?

Решение. Константу гидролиза рассчитываем по уравнению (6.41):

$$K_r = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 3,1 \cdot 10^{-5}.$$

Величина $\sqrt{3,1 \cdot 10^{-5}}$ мала, поэтому степень гидролиза вычисляем по формуле (6.44):

$$h = \sqrt{3,1 \cdot 10^{-5}} = 5,57 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,56\%.$$

Водородный показатель:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 = 7.$$

При рассмотрении **гидролиза кислых солей** следует учитывать не только взаимодействия гидроаниона с водой, но и его диссоциацию.

В водном растворе NaHCO_3 устанавливается равновесие

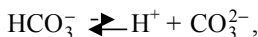


константа которого отвечает выражению

$$\begin{aligned} K_r &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot K_W}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} = \\ &= \frac{K_W}{K_1} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-7}} = 3,3 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Константа гидролиза NaHCO_3 количественно характеризует тенденцию иона HCO_3^- присоединять ионы H^+ из воды, освобождая эквивалентное количество OH^- -ионов.

Однако ион HCO_3^- является также участником другого равновесия:



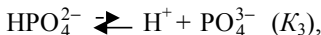
константа диссоциации которого

$$K_r = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5 \cdot 10^{-11}$$

количественно характеризует противоположную тенденцию этого иона восполнять убыль H^+ -ионов за счет отщепления собственных протонов. При гидролизе NaHCO_3 $K_r > K_2$ ($3,3 \cdot 10^{-8} > 5 \cdot 10^{-11}$) и, следовательно, преобладает тенденция ионов HCO_3^- присоединять протоны из воды, что находится в полном согласии с опытом, показывающим, что раствор NaHCO_3 имеет слабощелочную реакцию.

Эти соображения имеют общий характер, и, следовательно, для решения вопроса о том, какую реакцию будет иметь водный раствор кислой соли, образованной сильным основанием и двухосновной слабой кислотой, следует сопоставить константу гидролиза кислой соли и вторую константу диссоциации кислоты.

Повторяя те же рассуждения применительно к гидролизу Na_2HPO_4 , в растворе которого устанавливаются равновесия:



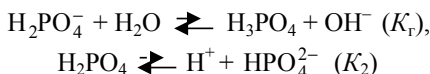
придём к выводу, что для количественной характеристики обоих процессов с участием иона HPO_4^{2-} необходимо сравнить константу гидролиза гидрофосфата натрия, которая определяется выражением

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot K_w}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_2},$$

с третьей константой диссоциации фосфорной кислоты K_3 , равной $5,0 \cdot 10^{-13}$.

$K_r = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$; $K_r > K_3$, значит, преобладает процесс присоединения протона из воды (гидролиз) над процессом его отщепления в результате диссоциации и реакция среды в растворе Na_2HPO_4 – щелочная.

В случае дигидрофосфата натрия следует рассмотреть равновесия:



и сравнить константу гидролиза, которая может быть вычислена из выражения

$$K_r = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot K_W}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]} = \frac{K_W}{K_1},$$

со второй константой диссоциации кислоты K_2 , равной $6,2 \cdot 10^{-8}$. $K_r = \frac{10^{-14}}{7,1 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-12}$; $K_2 > K_r$, значит, процесс диссоциации

H_2PO_4^- , в результате которого образуются ионы H^+ , превалирует над процессом гидролиза иона H_2PO_4^- , в результате которого высвобождаются из раствора OH^- -ионы. *Реакция среды в растворе Na_2HPO_4 – кислая, несмотря на то, что соль образована сильным основанием и слабой кислотой (точнее, кислотой средней силы).*

Приведённая полуколичественная оценка гидролиза кислых солей позволила определить значимую характеристику раствора – реакцию среды, но не предоставила возможности вычислить показатель среды – pH.

Для вычисления концентрации ионов H^+ , а значит, и pH в растворах кислых солей следует воспользоваться формулой

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C}{K_1 + C}}, \quad (6.46)$$

в которой K_1 и K_2 – первая и вторая константы диссоциации кислоты соответственно; C – концентрация соли, моль/л.

Вычислим $[\text{H}^+]$ и pH $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора NaH_2PO_4 , реакцию среды которого мы уже оценили, но без водородного показателя. Под-

ставляя в формулу (6.46) значения K_1 и K_2 фосфорной кислоты, ранее нами уже использовавшиеся, получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{7,1 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-3}}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 5 - \lg(1,34 \cdot 10^{-5}) = 4,87.$$

Пример 6.12. Вычислить pH 0,1 М раствора NaHCO_3 .

Решение. K_1 угольной кислоты ($4,5 \cdot 10^{-7}$) значительно меньше, чем K_1 H_3PO_4 , поэтому в знаменателе формулы (6.46) величина ($K_1 + C$) примерно равна значению C и тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad (6.47)$$

и далее: $[\text{H}^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,7 \cdot 10^{-11}} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$

Водородный показатель $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 8,34$.

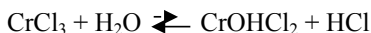
На основании формулы (6.47) и с учётом того, что $\text{p}K = -\lg K$, можно легко вывести формулу для вычисления водородного показателя в растворе кислой соли двухосновной слабой кислоты при условии, что концентрация соли значительно превосходит величину K_1 :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2. \quad (6.48)$$

Влияние различных факторов на процессы гидролиза солей.

– Температура. Гидролиз является процессом, противоположным реакции нейтрализации, которая экзотермична. Значит, гидролиз – процесс эндотермический, т. е. протекает с поглощением тепла. По принципу Ле Шателье, с увеличением температуры равновесие сдвигается в сторону эндотермической реакции. Вывод: **с увеличением температуры степень гидролиза возрастает.**

На примере процесса



влияние температуры на гидролиз показано на рисунке 6.5.

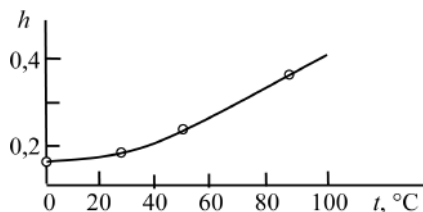


Рис. 6.5. Зависимость степени гидролиза хлорида Cr (III) от температуры

– Концентрация соли. Гидролиз протекает под действием воды, значит, с увеличением разбавления раствора гидролиз усиливается. Разбавление, как мы отмечали при рассмотрении закона Оствальда, является величиной, обратной концентрации раствора. Следовательно, с **уменьшением концентрации раствора степень гидролиза увеличивается**, и наоборот. Рисунок 6.6 иллюстрирует влияние концентрации раствора карбоната натрия на процесс гидролиза соли.

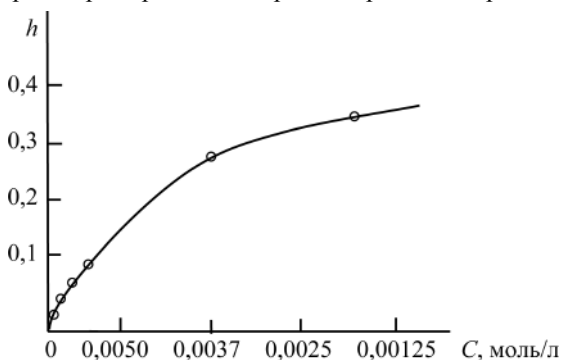
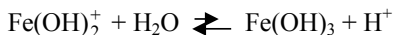


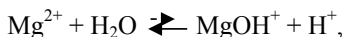
Рис. 6.6. Зависимость степени гидролиза Na_2CO_3 от концентрации при 20°C

Из предыдущего изложения известно, что гидролиз солей слабых многоосновных оснований и сильных кислот при обычной температуре протекает в одну стадию с образованием основных солей. Но если, например, вносить кристаллики FeCl_3 в сосуд большой ёмкости с кипящей водой, то можно заметить образование бурого осадка. Это свидетельствует о том, что при повышенной температуре в

очень разбавленном растворе гидролиз протекает не в одну, а в три стадии до образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



– Посторонние вещества. Наличие в растворе гидролизующейся соли другого вещества может существенно влиять на степень гидролиза – подавлять его или, напротив, способствовать усилению. Например, если в раствор хлорида магния, гидролизующегося по схеме:



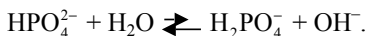
внести небольшой объем хлороводородной кислоты, то присутствие в системе ионов H^+ кислоты вызовет по принципу Ле Шателье смещение равновесия справа налево – гидролиз будет подавлен, степень гидролиза значительно уменьшится. Если в тот же раствор MgCl_2 добавить извне небольшой объем раствора щелочи, то ионы OH^- будут связываться с ионами H^+ , образующимися в процессе гидролиза, в молекулы H_2O и равновесие будет смещаться слева направо, степень гидролиза увеличится.

Не только добавление кислот и щелочей к раствору гидролизующейся соли вызывает изменение (увеличение или уменьшение) степени гидролиза. Так, введение в раствор карбоната натрия, гидролизующегося с образованием OH^- -ионов, бромида аммония, гидролиз которого, напротив, протекает с высвобождением из раствора ионов H^+ , вызывает смещение равновесия гидролиза обеих солей слева направо; степень гидролиза и Na_2CO_3 , NH_4Br возрастает.

Рассмотренные факторы, влияющие на гидролиз, позволяют сформулировать общие правила, касающиеся смещения гидролитического равновесия. Если желательно сместить гидролиз в сторону образования его продуктов, то нужно работать с *разбавленными* растворами и при *высокой* температуре. Напротив, если есть необходимость уменьшить степень гидролиза, то следует проводить операции с *концентрированными* растворами и на *холоду*. В последнем случае целесообразно также добавлять к раствору избыток одного из образующихся при гидролизе продуктов (кислоты или щелочи) или другие вещества, реакции в растворе которых приводят к образованию частиц, подавляющих гидролиз данной соли.

Знание принципов смещения равновесия гидролиза в желательную сторону позволяет управлять гидролитическими процессами. Это важно в производстве основных продуктов химической технологии – солей, кислот, щелочей.

Кроме того, что не менее важно, гидролиз имеет большое значение для процессов, протекающих в живых организмах. Например, биологическая роль некоторых входящих в состав крови солей (NaHCO_3 , Na_2HPO_4) заключается главным образом в поддержании постоянной реакции среды. Это осуществляется путём смещения равновесия гидролиза протекающего, например, по схеме



Если в крови по какой-либо причине возникает избыток ионов H^+ , последние связываются гидроксид-ионами и приведенное равновесие смещается вправо, а при избытке ионов OH^- – влево. Благодаря этому pH крови здорового человека лишь незначительно колеблется около среднего значения 7,4, что существенно важно для нормальной деятельности организма.

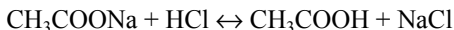
6.2.7. Буферные растворы

Если 0,01 М раствор HCl , в котором $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л, а $\text{pH} = 2$, разбавить водой в 10 раз, то, соответственно, во столько же раз уменьшится концентрация водородных ионов и, следовательно, pH раствора увеличится на единицу. Если к полученному $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору кислоты ($\text{pH} = 3$) добавить эквивалентное количество щелочи, например 10^{-3} моль NaOH , то раствор станет нейтральным и его значение pH резко возрастет до 7.

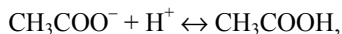
Таким образом, при изменении концентрации кислоты или щелочи путем разбавления их растворов или путём их частичной или полной нейтрализации происходят значительные изменения величины pH растворов на одну и более единиц.

Иначе ведут себя растворы слабых кислот, к которым добавлены их одноименные соли, например смешанный раствор CH_3COOH и CH_3COONa и растворы слабых оснований, к которым добавлены соли с одноименным катионом, например смешанный раствор NH_4OH и NH_4Cl . При разбавлении таких растворов или при добавлении к ним небольших количеств кислот или щелочей величины pH их меняются незначительно, оставаясь практически неизменными. Такие системы получили название **буферных растворов** или **буферных смесей**.

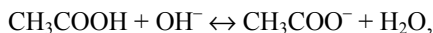
Регулирующий механизм буферных растворов основан на смещении равновесий, которые в них устанавливаются, и может быть показан на примере уксусно-ацетатной буферной системы. Так, прибавление к ней некоторого небольшого количества сильной кислоты приводит к сдвигу вправо равновесия



или в ионной форме:



т. е. к связыванию вводимых ионов H^+ и увеличению концентрации малодиссоциированной уксусной кислоты. Если к той же системе добавить небольшое количество щелочи, то это вызывает смещение вправо равновесия



т. е. к связыванию вводимых ионов OH^- и образованию малодиссоциированной воды.

При разбавлении уксусной кислоты в некоторое число раз, т. е. при уменьшении C , концентрация водородных ионов $[\text{H}^+]$ в отсутствие регулятора уменьшается в согласии с выражением

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C}.$$

При разбавлении же буферного раствора величина $[\text{H}^+]$ практически уменьшается очень мало, так как по мере разбавления растворов уменьшается также и концентрация ионов CH_3COO^- , т. е. уменьшается роль фактора, подавляющего диссоциацию слабой кислоты и, следовательно, повысится степень её диссоциации.

В общем случае, при наличии в растворе слабой кислоты HX и её растворимой соли MX константа диссоциации кислоты:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]},$$

а концентрация водородных ионов:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}.$$

В этом выражении $[\text{HX}]$ – концентрация недиссоциированной части кислоты, которую можно считать равной её общей концентрации $C_{\text{кисл}}$, пренебрегая долей распавшихся молекул; концентрацию X^- -ионов можно принять равной концентрации соли.

В таком случае:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Если те же соображения применить к буферному раствору, содержащему NH_4OH и NH_4Cl , то можно вывести формулу

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}, \quad (6.49)$$

в которой $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации слабого основания, в данном случае NH_4OH .

Для раствора, в которых $C_{\text{кисл}} = C_{\text{соли}}$ и $C_{\text{осн}} = C_{\text{соли}}$:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \text{ и } [\text{OH}^-] = K_{\text{осн}},$$

т.е. концентрация H^+ -ионов в буферном растворе, содержащем равное число молей слабой кислоты и её соли, численно приближается к константе диссоциации слабой кислоты, а концентрация OH^- -ионов в буферном растворе, содержащем равное число молей слабого основания и соли, им образованной, численно приближается к константе диссоциации слабого основания.

Применительно к уксусно-ацетатному буферу и при условии $C_{\text{кисл}} = C_{\text{соли}}$:

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, а } \text{pH} = 5 - \lg 1,8 = 4,75.$$

Если к буферному раствору, содержащему по одному молю CH_3COOH и CH_3COONa прибавить 0,1 моль HCl , то, согласно приведенному выше равновесию, число молей CH_3COONa уменьшится, а число молей CH_3COOH соответственно увеличится на 0,1 моль. В этом случае

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{1,1}{0,9} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

откуда $\text{pH} = 5 - \lg 2,2 = 4,66$, а изменение pH составляет $4,75 - 4,66 = 0,09$ единиц.

Количественным показателем буферного раствора является его **буферная емкость** (б.е.). Буферная емкость равна производной числа эквивалентов b сильной кислоты или щелочи, прибавляемых к 1 л буферного раствора, по pH этого раствора:

$$\text{б.е.} = \frac{db}{d\text{pH}}, \text{ моль/л.}$$

Можно сказать, что буферная емкость – это число эквивалентов сильной кислоты или щелочи, необходимое для изменения рН на единицу 1 л буферного раствора.

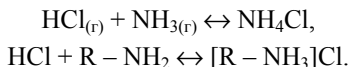
Многие химические реакции протекают при определенном значении рН среды, поэтому буферные растворы используются в химических лабораториях для поддержания постоянного значения водородного показателя при осуществлении тех или иных превращений, при выполнении качественного и количественного химического анализа.

Некоторые биологические жидкости, например кровь, являются буферными растворами; компонентами таких растворов являются карбонаты, фосфаты, белки.

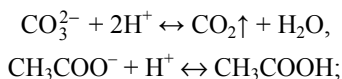
6.3. Теории кислот и оснований

После появления теории электролитической диссоциации С. Аррениуса кислотами стали называть соединения, при распаде которых в водном растворе образуются ионы водорода H^+ , а основаниями – соединения, ионизирующие с отщеплением иона гидроксида OH^- . Вместе с тем данный подход не охватывает многих типичных кислот и оснований, которые не содержат ни водорода, ни гидроксидных групп. Дальнейшее изучение химических процессов, протекающих в неводных растворах, показало, что теория Аррениуса имеет ограниченный характер, а именно:

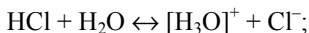
– теория признавала существование кислот и оснований только в водных растворах и не охватывала процессы кислотно-основного взаимодействия, протекающие в неводных в растворителях и в отсутствие их. К последним относятся, например, реакция между хлороводородом и аммиаком или органическими аминами:



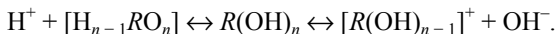
– теория Аррениуса рассматривала нейтрализацию как процесс взаимодействия H^+ -ионов кислоты с OH^- -ионами основания, между тем как давно было известно, что сильную кислоту можно частично или полностью нейтрализовать содой или другой солью, образованной сильным основанием и слабой кислотой, например,



– теория рассматривала растворитель (воду) лишь как среду, в которой происходит распад на ионы, не учитывая их взаимодействия с растворителем и образования гидратированных ионов, в частности гидроксониевых ионов при растворении кислот в воде по схеме, например:



– сужение понятий кислоты и основания привело к ограниченному представлению об амфотерных соединениях, к которым теория кислот и оснований Аррениуса относила главным образом гидроокиси типа $\text{R}(\text{OH})_n$, способные к диссоциации по схеме:



В действительности, как это будет показано далее, круг амфотерных соединений гораздо шире и включает типичные кислоты, например HF , CH_3COOH , HNO_3 , H_2SO_4 , HCO_3^- , а также соединения, содержащие гидроионы HPO_4^{2-} , HS^- .

При всех достоинствах теории электролитической диссоциации Аррениуса указанные ограничения её использования требовали совершенствования и развития теории.

Развитие новых представлений стало возможным при использовании достижений в теории строения вещества, в учении о растворах. К настоящему времени наиболее широкое распространение получили протонная (протолитическая) и электронная теории, теория сольвосистем.

6.3.1. Протонная теория

Эта теория была предложена И. Брёнстедом⁶² и Т. Лоури. Идея её основана на особой роли иона водорода. Это единственный ион, не имеющий электронной оболочки, с размером в 10^5 раз меньше всех других ионов, поэтому он обладает способностью глубоко внедряться в электронные оболочки других частиц, осуществляет специфический вид связи (водородную). Имеет высокое химическое сродство к воде, в растворах находится в связанном состоянии.

⁶² Брёнстед Йоханнес Николаус (1879–1947) – датский физикохимик. Основные работы посвящены химической кинетике, катализу, термодинамике растворов. Автор протонной (протолитической) теории кислот и оснований (совместно с английским химиком Т. М. Лоури).

В протонной теории к классу кислот относятся водородосодержащие вещества, отдающие при реакциях протоны, а к классу оснований – вещества, присоединяющие протоны. Химическая реакция, в которой происходит передача протона от кислоты к основанию, называется кислотно-основной или **протолитической**. В общем виде ее можно представить так:

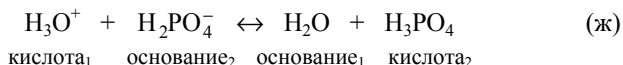
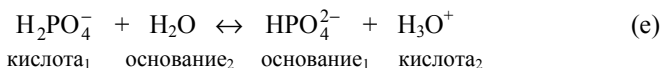
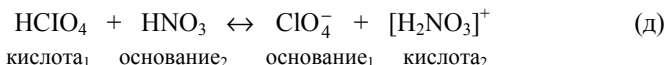
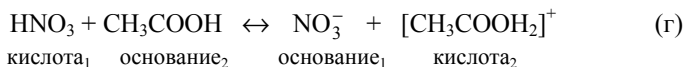
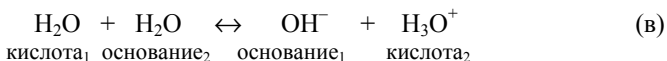
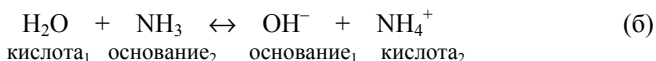


где AH – кислота; B⁻ – основание.

Поскольку протолитические реакции обратимы, в обратной реакции также происходит передача протона, т. е. продукты реакции по отношению друг к другу выполняют функции кислот и оснований (BH – кислота, A⁻ – основание). В общем виде происходит реакция:



Ниже приводятся примеры таких равновесных процессов:



В равновесиях (а), (в) и (е) вода является акцептором протона (основанием), а в равновесиях (б) и (в) – донором протона (кислотой).

Равновесие (в), в котором одна молекула воды является основанием по отношению к другой, выполняющей кислотную функцию, также свидетельствует об её амфотерном характере и является примером автопротолитического равновесия. Уксусная кислота проявляет кислотные свойства по отношению к воде (а) и основание – по отно-

шению к безводной азотной кислоте (г), которая ведёт себя как основание при взаимодействии с более сильной кислотой HClO_4 (д). Дигидрофосфат-ион в воде проявляет кислотные свойства (е), а в значительно более кислой среде – основные (ж).

Протолитическая теория значительно расширяет круг кислот, оснований и амфолитов⁶³, функцию которых могут выполнять не только нейтральные молекулы, но также катионы и анионы, как это видно из равновесий (а)–(ж):

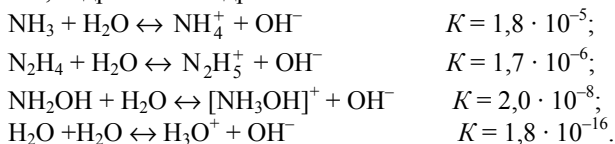
– «нейтральными кислотами» являются CH_3COOH , H_2O , HNO_3 , HClO_4 , H_3PO_4 , а «нейтральными» основаниями – H_2O , NH_3 , CH_3COOH , HNO_3 ;

– катионными кислотами являются H_3O^+ , NH_4^+ , $[\text{CH}_3\text{COOH}_2]^+$, $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+$;

– анионной кислотой являются H_2PO_4 , а анионными основаниями являются CH_3COO^- , OH^- , NO_3^- , ClO_4^- , HPO_4^{2-} .

Кислый или основной характер протонсодержащей частицы, а также проявляемая ею при этом сила кислоты или основания зависят от природы растворителя – партнера частицы по протолитическому равновесию. Кислый характер частицы (сила кислоты) в разбавленных водных растворах определяется константой диссоциации кислоты; *основные свойства частиц зависят от величины их сродства к протону. Чем больше сродство к протону частицы (молекулы или иона), тем больше её основной характер.*

Сродство к протону также зависит от природы растворителя; для нейтральных частиц оно оценивается константой устанавливающегося при этом протолитического равновесия. Сопоставим, например константы равновесий, установившихся в воде и в водных растворах аммиака, гидразина и гидроксилamina:

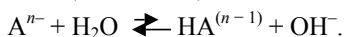


Можно прийти к выводу, что по отношению к воде наибольшим сродством к протону, а следовательно, наиболее основными свойствами обладает аммиак, а наименьшими – сама вода.

⁶³ Амфолиты – вещества, которые могут и отдавать протон, и присоединять его, т. е. проявляют и кислотные, и основные свойства.

Анионы сильных, в особенности одноосновных, кислот, например ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- и т. д., обладают очень малым сродством к протону и относятся тем самым к группе весьма слабых оснований.

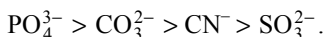
Основные свойства анионов слабых кислот, например, SO_3^{2-} , CN^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , т. е. их сродство к протону, могут быть оценены константой гидролиза, так как при этом процессе анион присоединяет протон от молекулы H_2O (см. п. 6.2.6):



Константы гидролиза каждого из анионов могут быть вычислены, как указывалось ранее, исходя из значений K_W и констант диссоциации кислот, образующихся в результате гидролиза. Для анионов, выбранных в качестве примера, константы гидролиза (K_r), вычисленные таким образом, имеют следующие значения:

	SO_3^{2-}	CN^-	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
K_r	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Из приведенных данных следует, что сродство к протону, а значит, основной характер аниона, изменяется в последовательности:



Наибольшим сродством к протону в водном растворе из числа известных анионов обладает ион OH^- – частица с максимально выраженными основными свойствами.

Теория Брёнстеда может быть охарактеризована количественно. Так, для равновесия (6.50):

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{BH}}}{a_{\text{AH}} \cdot a_{\text{B}^-}}. \quad (6.52)$$

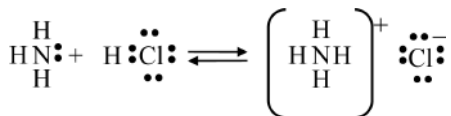
Величина константы равновесия K_a зависит от диэлектрической проницаемости растворителя ϵ . Показатель константы $pK_a (-\lg K_a)$ линейно зависит от $1/\epsilon$.

По характеру участия в кислотно-основном процессе все растворители подразделяются на **апротонные** и **протолитические**. Апротонные растворители не вступают в протолитическое взаимодействие с растворенным веществом. К ним относятся четыреххлористый углерод, толуол и др. Протолитические растворители участвуют в кислотно-основных процессах.

Протонная теория дает четкий критерий для отнесения химических реакций к типу кислотно-основных, позволяет расположить водосодержащие вещества в ряд по возрастанию их способности отдавать протон. Протонная теория имеет важное практическое значение. С её помощью возможно прогнозировать кислотно-основные свойства веществ не только в водных, но и в неводных растворителях. Использование большого набора растворителей позволяет расширить возможности аналитической химии при определении веществ методом кислотно-основного титрования. Наконец, достижения протолитической теории, использование неводных растворителей открыли возможность выделить из раствора неорганические вещества с необычными свойствами.

6.3.2. Электронная теория

Эта теория предложена Г. Льюисом⁶⁴ (1926). Согласно этой теории, под кислотой понимается вещество, присоединяющее при химической реакции электронную пару, под основанием – вещество, отдающее электронную пару. Результат кислотно-основной реакции – восполнение электронной насыщенности молекулы кислоты за счет электронной пары основания, а также возникновение нового соединения с устойчивой электронной оболочкой и донорно-акцепторной связью, например:



К кислотам Льюиса относятся галогениды бора, алюминия, фосфора, мышьяка, сурьмы и других элементов, а также протон как частица, способная присоединить пару электронов; к основаниям Льюиса – кислород- и азотсодержащие соединения, галогенид-ионы, OH^- , CN^- и др. Кислоты Льюиса располагают в ряды на основе величин изменения энтальпии ΔH или энергии Гиббса ΔG при реакции нейтрализации.

⁶⁴ Льюис Гилберт Ньютон (1875–1946) – американский физикохимик. Основные научные работы посвящены химической термодинамике и теории строения вещества. Предложил новую теорию кислот как акцепторов пары электронов и оснований, как доноров пары электронов. Иностранный почетный член АН СССР (с 1942 г.).

Стандартное вещество для определения донорной способности оснований Льюиса – SbCl_5 . Значение ΔH_{298}° реакции хлорида сурьмы (V) с каким-либо электронодонорным веществом называется **донорным числом** (DN) данного вещества.

6.3.3. Теория сольвосистем

Данная теория разработана американским химиком Э. Франклином. Она основана на классификации веществ на кислоты и основания, исходя из собственной диссоциации растворителя. Кислотами здесь выступают вещества, дающие в растворе те же положительные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя. Основаниями – вещества, дающие в растворе отрицательные ионы, образованные при собственной диссоциации растворителя. Например,



В растворе жидкого аммиака, согласно теории сольвосистем, все аммонийные соли – кислоты, а амиды – основания. Причем последние часто проявляют амфотерность вследствие образования комплексов с NH_2^- в качестве лиганда. Подобным образом могут быть объяснены кислотно-основные свойства в других растворителях: в HF , где $2\text{HF} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{F}^-$, в N_2O_4 , где $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$ и т. д. Недостаток теории – в использовании для сравнительно небольшого числа систем.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Известно, что при взаимодействии цинка с водным раствором хлороводорода энергично выделяется водород. Почему при взаимодействии того же цинка с бензольным раствором HCl водород практически не выделяется?

2. Вычислите концентрацию ионов водорода в водном растворе фтороводородной кислоты, если её степень диссоциации составляет 2,5%. Константа диссоциации кислоты равна $6,6 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

3. Как изменится pH, если к 1 л воды добавить 1 мл хлороводородной кислоты с масс. долей растворенного вещества 0,30 (плотность раствора HCl 1,149 г/мл)?

Ответ: уменьшится почти на 5 ед.

4. Почему водный раствор NaHSO_3 имеет кислую реакцию среды, хотя соль образована сильным основанием и слабой кислотой?

5. Концентрация недиссоциированной части электролита в 0,01 н. растворе NaNO_3 составляет 0,085 г/л. Вычислите степень диссоциации. Сколько граммов Na^+ и NO_3^- содержится в 10 л такого раствора?

Ответ: 0,90; 2,07 г; 5,58 г.

6. Раствор 1,7 г хлорида цинка в 250 г воды замерзает при $-0,24^\circ\text{C}$. Вычислите степень диссоциации соли в растворе. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86.

Ответ: 0,79.

7. Чем объяснить тот факт, что определяемая опытным путём степень диссоциации сильного электролита всегда меньше теоретической, которая близка к единице?

8. Вычислите ионную силу, коэффициент активности иона SO_4^{2-} и его активность в растворе, в 1 л которого содержится 0,0025 моль Na_2SO_4 и 0,0030 моль K_2SO_4 .

Ответ: 0,0165; 0,55; 0,0030 моль/л.

9. Можно ли приготовить растворы с $\text{pH} = 0, -1, 15$? Чем определяется возможность существования таких растворов?

10. Вычислите степень диссоциации и концентрацию ионов H^+ для 0,3 М раствора уксусной кислоты ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Каких значений достигнут эти характеристики после прибавления к 1 л раствора кислоты 0,2 моля ацетата натрия, диссоциирующего на 90%?

Ответ: $7,7 \cdot 10^{-3}$; $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 10^{-4} ; $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

11. Укажите, не производя вычислений, в каком из растворов двух солей одинаковой концентрации pH больше или меньше:

а) K_2S и K_2Se ; б) FeCl_2 и FeCl_3 ; в) Na_2CO_3 и NaHCO_3 ; г) CH_3COONa и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; д) KClO и KClO_3 ?

12. Ион Ag^+ обладает сильно выраженными бактерицидными свойствами. Нижний предел бактерицидного действия ионов серебра оценивается концентрацией около 10^{-9} г/л. Достигается ли эта концентрация в насыщенном растворе AgCl ? $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

13. К 120 мл 0,010 М раствора HCl прибавили 110 мл 0,012 М раствора NaOH. Рассчитайте pH образовавшегося раствора.

Ответ: 10,7.

14. Во сколько раз уменьшится растворимость хлорида серебра, если к 1 л его насыщенного раствора прибавить 0,05 моля KCl? Степень диссоциации KCl принять равной 0,88. Произведение растворимости AgCl $1,8 \cdot 10^{-10}$.

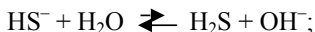
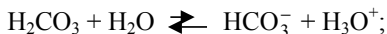
Ответ: ~ в 3270 раз.

15. Докажите, что повышение ионной силы раствора приводит к увеличению растворимости труднорастворимого электролита.

16. Вычислите степень гидролиза и pH раствора NH_4NO_3 с массовой долей растворенного вещества 0,18 ($\rho = 1,074$ г/мл).

Ответ: $1,52 \cdot 10^{-5}$; 4,43.

17. Какую функцию – кислоты или основания – проявляет вода в следующих реакциях с позиции протонной теории:



18. Какие из приведенных молекул и ионов – AlCl_3 , NH_3 , Ag^+ , OH^- , H_2O , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, H^+ – в соответствии с электронной теорией Льюиса могут проявлять:

– кислотные свойства;

– основные свойства?

ГЛАВА 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

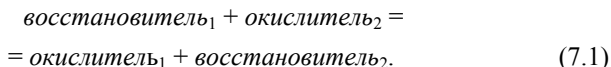
Кроме кислотно-основного взаимодействия, которое характеризуется обменом протона между взаимодействующими веществами, в природе в целом в химии в частности распространено окислительно-восстановительное взаимодействие, в основе которого лежит обмен электронов между реагентами.

В таком обмене участвует окислитель и восстановитель.

Окислитель – *вещество (атом, ион, молекула), которое в процессе реакции присоединяет электроны и при этом понижает свою степень окисления* (смысл понятия «степень окисления» раскрыт ранее в п. 2.3.6). Окислитель в реакции восстанавливается. Восстановление – процесс присоединения электронов.

Восстановитель – *вещество (атом, ион, молекула), которое в процессе реакции отдаёт электроны и при этом повышает свою степень окисления*. Восстановитель в реакции окисляется. Окисление – процесс отдачи электронов.

Окислительно-восстановительный процесс можно в общем виде отобразить таким образом:



Этот процесс напоминает кислотно-основное взаимодействие с позиции протонной теории – см. уравнение (6.51).

В приведенном окислительно-восстановительном процессе можно выделить две сопряжённые окислительно-восстановительные пары:

окислитель₁ | восстановитель₁ и окислитель₂ | восстановитель₂.

Например, в системе $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ такими парами являются $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}^+$. Принято перед чертой (вертикальной или косой) указывать окисленную форму вещества, т. е. форму с более высокой степенью окисления элемента, после черты – восстановленную форму, т. е. форму с более низкой степенью окисления.

В приведенной окислительно-восстановительной системе окисленными формами вещества являются ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} , восстановленными – ионы Fe^{2+} и Cu^+ .

Хотя степень окисления, как указывалось, понятие условное, поскольку не отражает реальный заряд атома, тем не менее оно лежит в основе названия большого класса химических реакций.

Реакции, в результате которых изменяется степень окисления атомов, входящих в состав взаимодействующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Окислительно-восстановительные реакции имеют важное значение в химии и смежных с ней областях знания – биохимии, медицины, металлургии и др.

7.1. Степени окисления атомов в простых и сложных веществах

Поскольку в окислительно-восстановительных реакциях изменяется степень окисления атомов, то очевидно, что нужно уметь её определять в сложных соединениях. Для этого нужно руководствоваться следующими положениями:

- степени окисления атомов элементов в простых веществах принимаются равными нулю;

- алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю, т. е. молекула в целом электронейтральна;

- постоянную степень окисления в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), металлы II группы, главной подгруппы (+2), цинк и кадмий (+2), алюминий (+3);

- кислород во всех соединениях проявляет степень окисления -2 , кроме пероксидов (H_2O_2 , BaO_2 и др.), в которых степень окисления кислорода равна -1 , и фторида кислорода OF_2 , в котором его степень окисления $+2$;

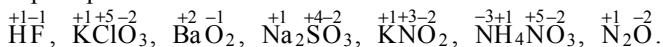
- водород во всех соединениях проявляет степень окисления $+1$, за исключением гидридов металлов (NaH , CaH_2 и др.), в которых его степень окисления равна -1 .

- галогены (F, Cl, Br, I) в соединениях с металлами и водородом всегда проявляют степень окисления -1 .

Исходя из этих положений, легко установить, что степени окисления азота в соединениях N_2H_4 , HNO_2 , NH_2OH равны соответственно -2 , $+3$, -1 , а степени окисления хрома, марганца и хлора в молекулах $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ составляют $+6$, $+7$ и $+1$ соответственно.

Ещё надо знать (без алгебраических вычислений), что степень окисления азота в аммиаке и солях аммония равна -3 , серы в серной кислоте и сульфатах $+6$, углерода в уголекислоте и карбонатах $+4$, а степень окисления азота в азотной кислоте и нитратах равна $+5$.

Степени окисления обозначают цифрами со знаком «+» или «-». В формулах веществ цифры ставят над атомами, а знак – перед цифрой, например:

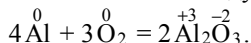


Заряды ионов в растворе, как отмечалось в разделе 2.3.6, обозначают также с помощью цифр и знаков, только знак заряда следует за цифрой, указывающей абсолютную величину заряда, например:



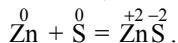
Приведем примеры окислительно-восстановительных реакций.

Пример 7.1. Горение алюминия на воздухе (или в кислороде):



Атом алюминия повышает степень окисления от 0 до $+3$ и является восстановителем; при этом восстановленная форма алюминия (свободный или металлический алюминий) окисляется и переходит в сопряжённую с ней окисленную форму (алюминий в степени окисления $+3$). Кислород в реакции понижает степень окисления от 0 до -2 и вступает в качестве окислителя; в результате реакции окисленная форма кислорода (свободный или газообразный кислород) восстанавливается и превращается в сопряжённую с ней восстановленную форму (кислород в степени окисления -2). Оба процесса – окисление и восстановление – протекают одновременно. При этом общее число электронов, отданных восстановителем, равно общему числу электронов, присоединённых окислителем.

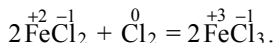
Пример 7.2. Взаимодействие цинка с серой при нагревании:



Атом цинка повышает степень окисления от 0 до $+2$ и является восстановителем; в процессе реакции восстановленная форма цинка (свободный цинк) окисляется и переходит в сопряжённую с ней окисленную форму (цинк в степени окисления $+2$). Сера при взаимодействии с металлом понижает степень окисления от 0 до -2 и выполняет

функцию окислителя; в результате превращения окисленная форма серы (свободная сера) восстанавливается и переходит в сопряжённую с ней восстановленную форму (сера в степени окисления -2).

Пример 7.3. Окисление хлорида Fe (II) в водном растворе хлором:



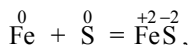
Двухзарядный положительный ион железа, отдавая один электрон, повышает степень окисления до $+3$ и является восстановителем; при этом восстановленная форма железа в степени окисления $+2$ окисляется и переходит в сопряжённую с ней окисленную форму (железо в степени окисления $+3$). Хлор в процессе понижает степень окисления от 0 до -1 и вступает в качестве окислителя, в процессе реакции окисленная форма хлора (свободный или элементарный хлор) восстанавливается и превращается в сопряжённую с ней восстановленную форму (хлор в степени окисления -1).

7.2. Окислительно-восстановительные свойства атомов элементов и Периодическая система Д. И. Менделеева

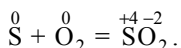
Способность химических элементов присоединять или отдавать электроны связана со строением атомов и положением их в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

1. Атомы металлов в химических реакциях способны лишь отдавать электроны и быть восстановителями. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы.

2. Атомы неметаллов (за исключением фтора) в зависимости от свойств партнеров, с которыми они взаимодействуют, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, сера, взаимодействуя с железом, выступает в роли окислителя:

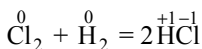


а при горении на воздухе сама окисляется, являясь восстановителем:

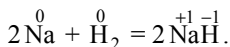


Однако у химически активных неметаллов проявляются преимущественно окислительные свойства. Их часто используют на практике в качестве окислителей (кислород, фтор, хлор).

3. Атомы водорода в зависимости от свойства партнера могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, в реакции



водород – восстановитель, поскольку в молекуле HCl водород положительно поляризован вследствие смещения связующей электронной пары в сторону хлора (см. п. 2.3.2). При нагревании натрия в струе водорода образуется гидрид натрия:



Электронная пара, обуславливающая химическую связь, сильно смещена в сторону ядра атома водорода. Степень окисления водорода в этом соединении равна -1 . Таким образом, водород в этой реакции является окислителем. Однако для водорода более характерна тенденция к отдаче электронов. В различных химических процессах, осуществляемых в лаборатории и в промышленности, водород используют как восстановитель.

4. Одноатомные молекулы благородных газов (He, Ne, Ar) почти не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, что находится в согласии со строением их атомов (внешний энергетический уровень устойчив и заполнен восемью электронами).

5. У ионов металлов и неметаллов в высших степенях окисления восстановительные свойства отсутствуют. Такие частицы могут в окислительно-восстановительных реакциях проявлять только окислительные свойства (присоединять электроны). В связи с этим вещества, в состав которых входят частицы (ионы) в высшей степени окисления, используют в качестве окислителей. Сюда относятся: перманганат калия KMnO_4 , азотная кислота HNO_3 , бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

6. Вещества, в состав которых входят анионы неметаллов (например, Cl^- , Br^- , S^{2-} , I^-), могут выступать только в роли восстановителей.

В пределах каждого периода с возрастанием порядкового номера элемента восстановительная способность его атомов понижается, а окислительная – увеличивается. Так, во втором периоде литий – только восстановитель, а фтор – только окислитель. Это результат

постепенного заполнения электронами внешнего энергетического уровня (у атома лития – один электрон, у атома фтора – семь электронов из восьми возможных на данном уровне).

В пределах каждой главной подгруппы с возрастанием порядкового номера элемента восстановительная способность их атомов возрастает, а окислительная – убывает. Так, в главной подгруппе VI группы кислород – сильный окислитель, а теллур – очень слабый окислитель, в некоторых реакциях он выступает даже как восстановитель. Аналогичное явление наблюдается также и в отношении их химических соединений. Одной из причин, обуславливающих эти закономерности, является характер изменения радиусов и ОЭО элементов в группах Периодической системы.

7. Высшая и низшая степени окисления находятся в зависимости от номера группы Периодической системы, в которой находится элемент. Так, высшая степень окисления равна номеру группы, а низшая – разности между числом 8 и номером группы. Действительно степени окисления равны:

в VII группе у галогенов (Cl, Br, I) – +7 и –1;

в VI группе у серы и её аналогов – +6 и –2;

в V группе у азота и её аналогов – +5 и –3;

в IV группе у углерода и его аналогов – +4 и –4.

7.3. Типичные окислители и восстановители

Элементы, находящиеся в высшей степени окисления, могут только восстанавливаться, так как их атомы способны лишь принимать электроны: сера в степени окисления +6 (H_2SO_4), азот +5 (HNO_3 и нитраты), марганец – +7 (перманганаты), хром – +6 (хроматы и дихроматы), свинец – +4 (PbO_2) и др.

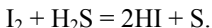
Напротив, элементы находящиеся в низшей степени окисления, могут только окисляться, поскольку их атомы способны лишь отдавать электроны: сера в степени окисления –2 (H_2S и сульфиды), азот – –3 (NH_3 и его производные), йод – –1 (HI и йодиды) и др.

Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*. Такие вещества способны и принимать, и отдавать электроны в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий проведения реакции.

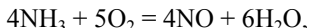
Ниже характеризуются типичные окислители и восстановители.

Окислители

1. Окислительные свойства характерны для типичных неметаллов (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2) в элементарном (свободном) состоянии. Галогены, выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления -1 :

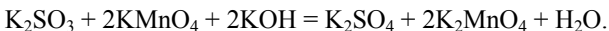
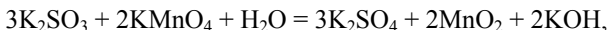
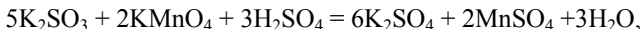


Кислород, восстанавливаясь, переходит в состояние окисления -2 (H_2O или OH^-):

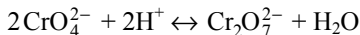


2. Среди кислородосодержащих кислот и их солей к наиболее важным окислителям относятся $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, концентрированная серная кислота, азотная кислота и нитраты⁶⁵, кислородосодержащие кислоты галогенов и их солей.

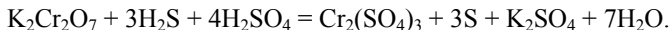
Перманганат калия, проявляя окислительные свойства за счет $Mn(VII)$, восстанавливается до разных продуктов в зависимости от кислотности среды: в кислой среде до Mn^{2+} (степень окисления марганца $+2$), в нейтральной и слабощелочной – до MnO_2 (степень окисления $+4$), в слабощелочной – до манганат-иона MnO_4^{2-} (степень окисления $+6$):



Хромат и дихромат калия (K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$) выступают в роли окислителей в кислой среде, восстанавливаясь до иона Cr^{3+} . Поскольку в кислой среде равновесие

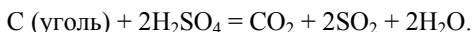
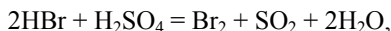


смещено вправо, то окислителем является ион $Cr_2O_7^{2-}$:

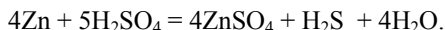


⁶⁵ Соли серной кислоты (сульфаты), в отличие от солей азотной кислоты, заметных окислительных свойств не проявляют.

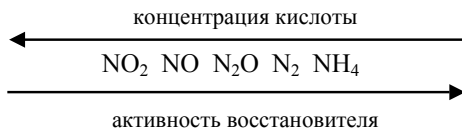
Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства за счет серы в степени окисления +6, которая может восстанавливаться до степени окисления +4 (SO_2), 0 (свободная сера) или -2 (H_2S). Состав продуктов восстановления определяется главным образом активностью восстановителя, а также концентрацией кислоты и температурой системы. Чем активнее восстановитель и выше концентрация кислоты, тем более глубоко протекает восстановление. Так, малоактивные металлы (Cu и др.), а также бромоводород и некоторые неметаллы восстанавливают концентрированную серную кислоту до SO_2 :



Активные металлы (Mg, Zn и т. п.) восстанавливают концентрированную H_2SO_4 до свободной серы или сероводорода:



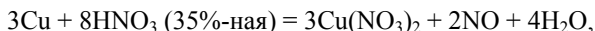
Азотная кислота проявляет окислительные свойства за счет азота в степени окисления +5, причём окислительная способность HNO_3 усиливается с ростом её концентрации. В концентрированном состоянии азотная кислота окисляет большинство элементов до их высшей степени окисления. Состав продуктов восстановления HNO_3 зависит от активности восстановителя и концентрации кислоты; чем активнее восстановитель и более разбавлена кислота, тем глубже протекает восстановление азота:



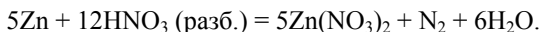
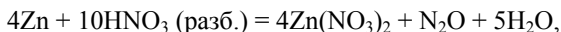
Поэтому при взаимодействии концентрированной HNO_3 с неметаллами или с малоактивными металлами образуется оксид азота (IV):



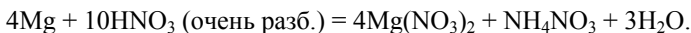
При действии более разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы может выделяться оксид азота (II):



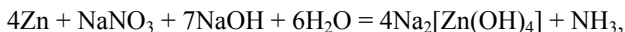
а в случае активных металлов – оксид азота (I) или свободный азот⁶⁶:



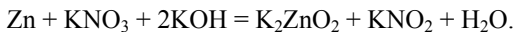
Сильно разбавленная азотная кислота при действии её на активные металлы может восстанавливаться до аммиака, который в присутствии азотной кислоты существует в виде иона аммония:



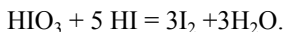
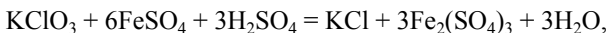
В отличие от иона SO_4^{2-} , ион NO_3^- проявляет окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде; при этом в растворах ион NO_3^- восстанавливается активными металлами до NH_3 :



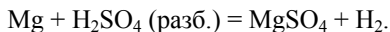
а в расплавах – до соответствующих нитритов:



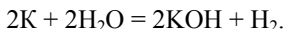
Кислородосодержащие кислоты галогенов (например, HOCl , HClO_3 , HBrO_3) и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена -1 (в случае хлора и брома) или 0 (в случае йода):



3. Водород в степени окисления $+1$ выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот (как правило, при взаимодействии с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода):

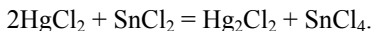
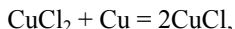
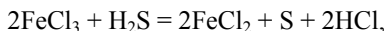


Однако при взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может проявлять себя и положительно поляризованный водород, входящий в состав воды:



⁶⁶ Как правило, в подобных случаях образуется смесь продуктов восстановления HNO_3 .

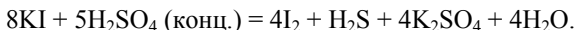
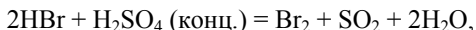
4. Ионы металлов, находящиеся в высшей степени окисления (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}), выполняя функцию окислителей, превращаются в ионы с более низкой степенью окисления:



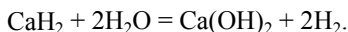
Восстановители

1. Среди простых веществ к типичным восстановителям принадлежат активные металлы (щелочные и щелочноземельные, цинк, алюминий, железо и др.), а также некоторые неметаллы, такие как водород, углерод (в виде угля и кокса), фосфор, кремний. При этом в кислой среде металлы окисляются до положительно заряженных ионов, а в щелочной среде те металлы, которые образуют амфотерные гидроксиды (например, цинк, алюминий, олово), входят в состав отрицательно заряженных анионов или гидроксокомплексов. Углерод чаще всего окисляется до CO или CO_2 , а фосфор при действии сильных окислителей – до H_3PO_4 .

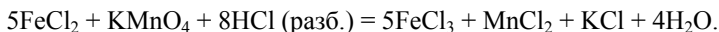
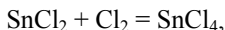
2. В бескислородных кислотах (HCl , HBr , HI , H_2S) и их солях восстановительную функцию проявляют анионы, которые окисляясь, обычно образуют простые вещества. В ряду галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются от Cl^- до I^- :



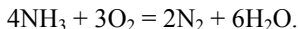
3. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, содержащие ион H^- , проявляют восстановительные свойства, легко окисляясь до свободного водорода:



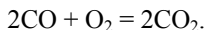
4. Металлы в низшей степени окисления (ионы Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Hg_2^{2+} и др.), взаимодействуя с окислителями, способны повышать свою степень окисления:



5. Аммиак за счёт низшей степени окисления азота (–3) окисляется сильными окислителями до свободного азота или оксида азота (II), проявляя при этом умеренные восстановительные свойства:

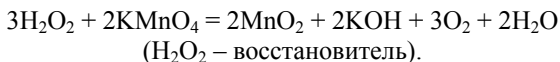
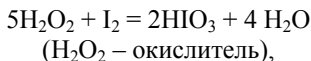


Оксид углерода (II) проявляет восстановительные свойства, окисляясь, например, до CO_2 кислородом воздуха:



Окислительно-восстановительная двойственность

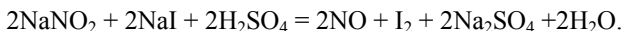
1. Пероксид водорода H_2O_2 содержит кислород в степени окисления –1, который в присутствии восстановителей может понижать степень окисления до –2, а при взаимодействии с окислителями способен повышать степень окисления и превращаться в свободный кислород:



2. Азотистая кислота и нитриты, выступая в качестве восстановителей за счёт иона NO_2^- , окисляются до азотной кислоты или её солей:



Действуя в качестве окислителя, ион NO_2^- восстанавливается обычно до NO:

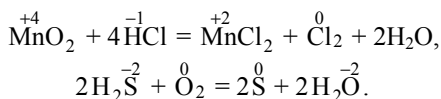


7.4. Типы окислительно-восстановительных реакций

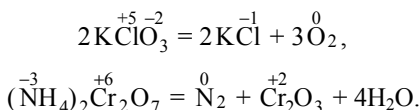
Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: **межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования** (самоокисления-самовосстановления).

К межмолекулярным относятся такие реакции, в которых молекулы, атомы или ионы элементов, входящих в состав одного вещества (окислителя), взаимодействуют с молекулами, атомами или иона-

ми, входящими в состав другого вещества (восстановителя). Например:

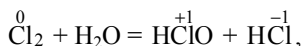


Во внутримолекулярных реакциях изменяются степени окисления элементов одного и того же вещества таким образом, что один из них окисляется, а другой восстанавливается. К таким реакциям относятся, например, разложение бертолетовой соли и дихромата аммония:

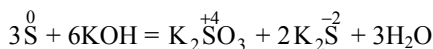


В молекуле KClO_3 окислителем является Cl^{+5} , а восстановителем – кислород в степени окисления -2 . Дихромат аммония разлагается при наличии в его составе и окислителя Cr^{+6} и восстановителя, роль которого выполняет азот в степени окисления -3 .

В реакциях диспропорционирования атомы одного и того же вещества и отдают электроны (окисляются), и их присоединяют (восстанавливаются). Например, растворение хлора в воде:



растворение серы в водном растворе щелочи:



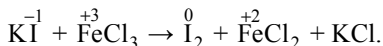
являются типичными реакциями такого типа.

7.5. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

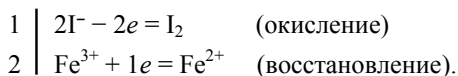
Все химические реакции протекают в соответствии с законом сохранения массы и энергии. В ходе окислительно-восстановительных реакций сумма электрических зарядов исходных веществ должна быть равна сумме зарядов веществ, образующихся в результате реакции. Полные уравнения окислительно-восстановительных реакций можно составить, используя метод электронного баланса или метод полуреакций.

Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Сущность метода электронного баланса можно уяснить на следующих примерах.

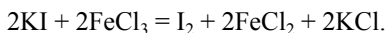
При сливании растворов иодида калия и хлорида железа (III) реакция протекает по схеме:



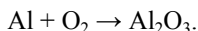
У элементов йода и железа в ходе реакции изменились степени окисления. Эта окислительно-восстановительная реакция состоит из двух процессов: окисления йодид-ионов и восстановления ионов железа (III). Выразим перемещение электронов от ионов I^- к трехзарядным ионам железа электронными уравнениями:



Слева от написанных уравнений следует поставить коэффициенты, с помощью которых уравнивают число электронов, отданных йодид-ионами и присоединенных ионами железа. Так как молекула йода образуется в результате отдачи двух электронов, а трехзарядный ион железа присоединяет лишь один электрон, то слева поставлены коэффициенты 1 и 2. Это означает, что два йодид-иона окисляются двумя ионами железа. Теперь составим полное уравнение реакции:



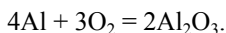
Окисление алюминия кислородом протекает по схеме:



Выразим окисление алюминия и восстановление кислорода электронными уравнениями:



Для того чтобы число электронов, отданных атомами алюминия, равнялось числу электронов, присоединенных молекулами кислорода, слева поставлены коэффициенты 4 и 3. Следовательно, четыре атома алюминия взаимодействуют с тремя молекулами кислорода. Составим полное уравнение реакции окисления алюминия:



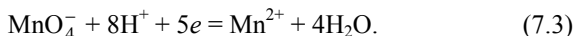
При составлении полных уравнений в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водных растворах, **методом полуреакций (или электронно-ионным методом)** коэффициенты подбирают с помощью электронно-ионных уравнений. Они отличаются от электронных уравнений тем, что в них записывают ионы, реально существующие в водном растворе.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую при пропускании сероводорода через раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. При этом малиновая окраска исчезает и раствор мутнеет вследствие образования свободной серы. Первая полуреакция выражается схемой



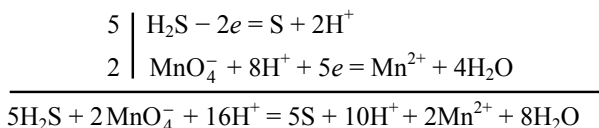
Здесь сероводород – восстановитель, так как отдает два электрона и окисляется.

Одновременно с выделением серы раствор перманганата калия обесцвечивается, что связано с превращением иона MnO_4^- (он имеет малиновую окраску) в ион Mn^{2+} (почти бесцветный и лишь при большой концентрации – розовый). Это вторая полуреакция:

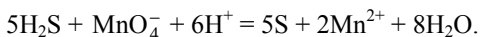


Четыре молекулы H_2O ввели в правую часть уравнения, поскольку в левой части имеются четыре атома кислорода за счет MnO_4^- -иона. Для баланса по водороду в левую часть уравнения ввели восемь ионов H^+ , что одновременно свидетельствует о кислой среде. Подсчёт зарядов показывает, что процесс происходит с присоединением пяти электронов.

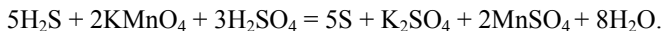
Таким образом, уравнения (7.2) и (7.3) выражают полуреакции в ионной форме, причем перманганат-ион MnO_4^- присоединяет пять электронов, а молекула сероводорода отдает лишь два электрона. Для составления суммарного уравнения реакции надо уравнения полуреакций почленно сложить, предварительно уравнив число отданных и принятых электронов:



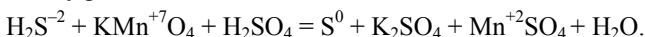
Исключив 10H^+ из левой и правой частей уравнения, получим ионно-молекулярное уравнение:



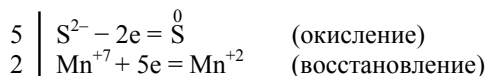
Чтобы перейти от данного уравнения к молекулярному, следует к каждому аниону приписать соответствующий катион, а к каждому катиону – анион:



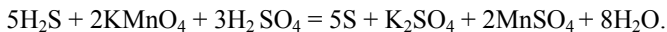
Уравнение рассмотренной окислительно-восстановительной реакции может быть составлено и методом электронного баланса. Напишем схему реакции:



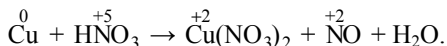
Далее составим электронные уравнения с учетом изменения степеней окисления и баланса отданных и присоединенных электронов:



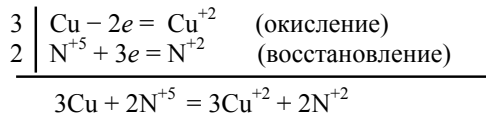
Полное уравнение реакции имеет вид:



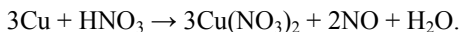
Заслуживает внимания окислительно-восстановительная реакция, протекающая при растворении меди в разбавленной азотной кислоте. Используем сначала метод электронного баланса для составления полного уравнения этой реакции:



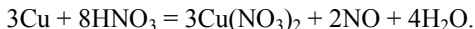
Составим электронные уравнения, показывающие изменение степеней окисления меди и азота:



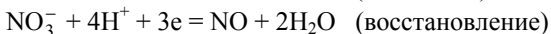
Расставлять коэффициенты в молекулярном уравнении окислительно-восстановительного процесса удобно начинать с правой части



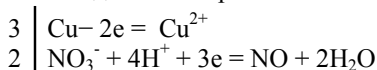
Видно, что из восьми атомов азота только два восстанавливаются, остальные шесть остаются со степенью окисления +5 и идут на солеобразование. Тогда полное уравнение реакции будет



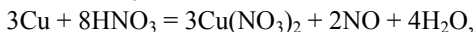
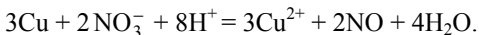
Теперь составим полное уравнение приведенной выше реакции с помощью метода полуреакций. Молекулы (атомы) меди превращаются в ионы меди Cu^{2+} (окрашивающие раствор в голубой цвет):



Уравняем число отданных и принятых электронов:

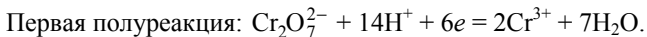
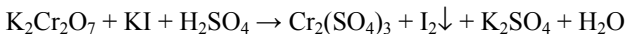


Напишем суммарное электронно-ионное и молекулярное уравнения реакций:

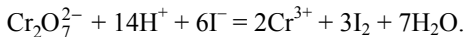
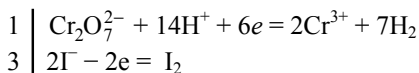


Рассмотрим еще несколько окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах (в кислой, щелочной и нейтральной средах). Воспользуемся методом полуреакций для составления полных уравнений.

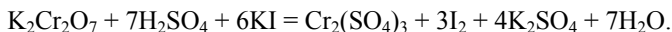
Раствор дихромата калия оранжевого цвета, подкисленный серной кислотой, после добавления раствора иодида калия зеленеет за счёт $\text{Cr}(\text{III})$, выделяется йод:



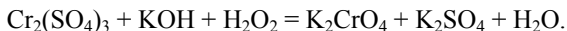
Для составления уравнения окислительно-восстановительного взаимодействия между ионами в растворе надо уравнения полуреакций почленно сложить, предварительно уравнив число отданных и принятых электронов:



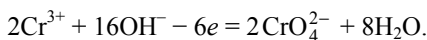
Чтобы перейти от данного уравнения к молекулярному, следует к каждому аниону приписать соответствующий катион, а к каждому катиону – анион:



К щелочному раствору сульфата хрома (III) приливают пероксид водорода. При этом зеленый цвет раствора изменяется на желтый, что обусловлено превращением ионов хрома (III) в хромат-ионы. Реакция протекает по схеме:



Первая полуреакция:

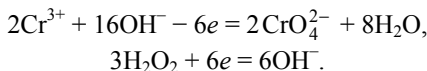


В левой части уравнения нет кислорода ($2\text{Cr}^{3+} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-}$), в правой части – 8 атомов. Группы OH^- всегда вводятся в ту часть уравнения, в которой недостаток кислорода, причем количество вводимых OH^- -групп должно в 2 раза превышать число недостающих атомов кислорода. Именно поэтому в левую часть уравнения необходимо ввести 16 OH^- -групп. Вода и гидроксидные группы должны находиться в разных частях уравнения, поэтому в правой части необходимо наличие восьми молекул воды. Наконец, для баланса по зарядам процесс должен протекать с присоединением 6 электронов.

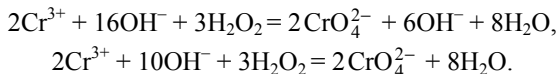
Вторая полуреакция:



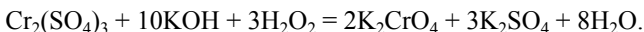
После уравнивания числа отданных и присоединённых электронов получим:



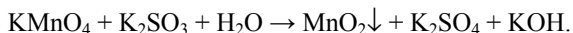
Сложим почленно уравнения полуреакций:



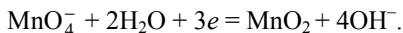
Приписав к каждому аниону соответствующий катион, а к каждому катиону – анион, получим молекулярное уравнение:



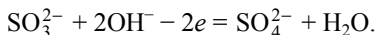
Нейтральный раствор перманганата калия после приливания сульфита калия обесцвечивается, выпадает бурый осадок оксида марганца (IV) и раствор приобретает щелочную реакцию:



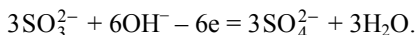
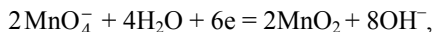
Первая полуреакция:



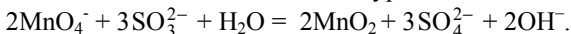
Вторая полуреакция:



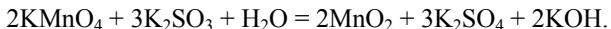
После уравнивания числа отданных и принятых электронов имеем:



Сложив почленно эти уравнения и осуществив алгебраические преобразования составим общее ионное уравнение:



Молекулярное уравнение реакции:



На основе рассмотренных примеров подбора коэффициентов для полных молекулярных окислительно-восстановительных реакций можно дать сравнительную оценку методам электронного баланса и полуреакций. При использовании метода электронного баланса окислительно-восстановительные процессы выражаются электронными уравнениями, допускающими значительные упрощения, но не отражающими реальной картины. Преимущество метода полуреакций состоит в том, что при составлении электронно-ионных уравнений учитываются реально существующие в растворе ионы, а также характер среды (кислая, щелочная или нейтральная), в которой протекают рассматриваемые реакции.

Окислительно-восстановительные реакции имеют большое значение в жизни и технике. В организмах животных и растений протекают сложные окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых выделяется энергия, необходимая для жизнедеятельности. Такие реакции можно наблюдать также при сгорании различных видов топлива, в процессах коррозии металлов, при электролизе. Они лежат в основе металлургического способа получения металлов из руд.

Их широко используют в промышленности при получении многих ценных продуктов: аммиака, щелочей, азотной, соляной, серной кислот и т. д. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую в гальванических элементах и аккумуляторах.

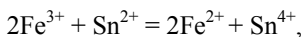
7.6. Электрохимические процессы

Электрохимические процессы – это как процессы превращения химической энергии окислительно-восстановительных реакций в электрическую, так и обратимые процессы, вызываемые прохождением тока через проводники II рода (электролиты). И в том и в другом случае эти процессы происходят на межфазной границе «проводник электричества I рода (металл) – проводник электричества II рода» при участии электронов.

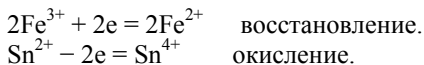
7.6.1. Окислительно-восстановительные потенциалы.

Направление протекания окислительно-восстановительных реакций. Уравнение Нернста

Как уже было рассмотрено ранее, в окислительно-восстановительной системе, иногда именуемой *ox-red* системой, находятся два окислителя и два восстановителя, образующие две окислительно-восстановительные пары. Так, применительно к реакции, протекающей в растворе:



можно утверждать о наличии двух окислительно-восстановительных пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и о двух процессах (полуреакциях):



Изменение энергии Гиббса в окислительно-восстановительной реакции можно представить в виде алгебраической суммы:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{окисления}} + \Delta G_{\text{восстановления}}.$$

Известно, что при окислении свободная энергия всегда повышается ($\Delta G_{\text{окисл}} > 0$), а при восстановлении – понижается ($\Delta G_{\text{восст}} < 0$). Поэтому в целом *ox-red* реакция будет протекать, когда повыше-

ние G при окислении будет меньше понижения G при восстановлении, т. е.

$$\Delta G_{\text{при окислении}} < \Delta G_{\text{при восстановлении}} \quad (7.4)$$

Для каждой полуреакции на практике используют не значения $\Delta G_{\text{окисл}}$ или $\Delta G_{\text{восст}}$, а **окислительно-восстановительный потенциал** пары $E_{\text{ок-восст пары}}$ (В), который вычисляется по формуле

$$E_{\text{ок-восст пары}} = -\frac{\Delta G}{nF}, \quad (7.5)$$

в которой ΔG – изменение энергии Гиббса в процессе окислительно-восстановительной полуреакции, кДж/моль; n – число электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея, равно 96 500 Кл/моль.

Значения окислительно-восстановительных потенциалов окислительно-восстановительных пар при температуре 298 К и при активных концентрациях окисленной и восстановленной форм в растворе, равных 1 моль/л, называются стандартными (нормальными), обозначаются E^0 и приводятся в таблицах (см. Приложение, табл. П.10).

Алгебраические значения окислительно-восстановительного потенциала являются мерилем (критерием) силы окислителя окисленной формы вещества и силы восстановителя восстановленной формы вещества. А именно: **чем выше алгебраическое значение окислительно-восстановительного потенциала, тем более сильным окислителем является окисленная форма вещества и тем более слабым восстановителем является восстановленная форма вещества.** И наоборот.

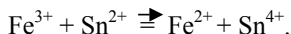
В рассматриваемой нами системе стандартные значения окислительно-восстановительных пар:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{В}, \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15\text{В}.$$

Это означает, что ион Fe^{3+} является более сильным окислителем, чем ион Sn^{4+} , а Sn^{2+} по восстановительным свойствам превосходит Fe^{2+} .

Реакция всегда протекает в том направлении, при котором из двух более сильных – и окислителя, и восстановителя – образуются более слабые – и окислитель, и восстановитель.

Значит, реакция в растворе между ионами Fe^{3+} и Sn^{2+} протекает в прямом направлении, т. е. слева направо:



Стрелка над знаком равенства показывает смещение равновесия в сторону продуктов реакции – ионов Fe^{2+} и Sn^{4+} .

Количественной характеристикой равновесного процесса является константа равновесия (см. п. 4.5). Константу равновесия окислительно-восстановительного процесса можно вычислить, используя уравнение (4.19) ($\Delta G = -RT \ln K$) и соотношение (7.5):

$$\lg K = \frac{nFE}{2,3RT}. \quad (7.6)$$

Поскольку в равновесном процессе участвуют две окислительно-восстановительные пары, то величина E в уравнении (7.6) представляет собой разность окислительно-восстановительных потенциалов двух пар:

$$\lg K = \frac{nF(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{восст}}^0)}{2,3RT}, \quad (7.7)$$

где $E_{\text{ок}}^0$ – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары, в состав которой входит окислитель реакции, протекающей в прямом направлении; $E_{\text{восст}}^0$ – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары, в состав которой входит восстановитель реакции, протекающей в прямом направлении.

При 298 К (25°C) уравнение (7.7) после подстановки в него значений R [8,31 Дж/(моль · К)] и F преобразуется к виду:

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{восст}}^0)}{0,059}. \quad (7.8)$$

Вычислим константу равновесия реакции, взятой в качестве примера. Отметим предварительно, что $E_{\text{ок}}^0 = +0,77$ В, так как ион Fe^{3+} является окислителем в реакции, протекающей в прямом направлении, и входит в состав пары ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$), стандартный окислительно-восстановительный потенциал которой равен +0,77 В. Рассуждая подобным образом, убедимся в том, что $E_{\text{восст}}^0 = +0,15$ В.

$$\text{Итак, } \lg K = \frac{2(0,77 - 0,15)}{0,059} = 21 \quad \text{и} \quad K = 10^{21}.$$

Константа равновесия очень велика и, значит, равновесие реакции $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ практически полностью смещено слева направо. Причиной этого является большая разность значений стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар.

Для вычисления потенциала окислительно-восстановительной пары $E_{\text{ок-восст пары}}$ при **любых концентрациях** окисленной и восстановленной форм вещества используется уравнение Нернста⁶⁷:

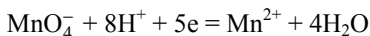
$$E_{\text{ок-восст пары}} = E_{\text{ок-восст пары}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (7.9)$$

в котором $E_{\text{ок-восст пары}}^0$ – стандартное значение потенциала окислительно-восстановительной пары; R , T , n , F – газовая постоянная, абсолютная температура, число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, число Фарадея соответственно; $a_{\text{окисл}}$ – активная концентрация окисленной формы вещества; $a_{\text{восст}}$ – активная концентрация восстановленной формы вещества. При 298 К (25°C), при подстановке значений R и F , при использовании десятичного логарифма, а также при замене активных концентраций веществ на «обычные» (аналитические) концентрации (что оправдано для расчетов, не требующих большой точности), получим так называемое приведённое уравнение Нернста:

$$E_{\text{ок-восст пары}} = E_{\text{ок-восст пары}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]}, \quad (7.10)$$

где $[\text{окисл}]$ и $[\text{восст}]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм вещества соответственно, моль/л.

Для ионно-электронной реакции восстановления перманганат-иона в кислой среде:

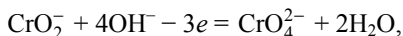


значение потенциала окислительно-восстановительной пары вычисляется по уравнению

$$E_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

⁶⁷ Нернст Вальтер (1864–1941) – немецкий физикохимик, один из основоположников современной физической химии. Основные научные работы посвящены теории растворов. Нобелевская премия (1920).

Ионы MnO_4^- являются окисленной формой, так как они содержат марганец в степени окисления +7. Ионы H^+ также являются окисленной формой, и их концентрация возводится в степень, численно равную стехиометрическому коэффициенту (он равен 8) в ионно-электронном уравнении. Для реакции, например, окисления хромит-ионов в хромат-ионы, протекающей в щелочной среде:



значение потенциала окислительно-восстановительной пары выражается формулой

$$E_{\text{CrO}_4^{2-}|\text{CrO}_2^-} = E_{\text{CrO}_4^{2-}|\text{CrO}_2^-}^0 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_2^-] \cdot [\text{OH}^-]^4}.$$

Ионы CrO_4^{2-} являются окисленной формой, так как в их состав входит хром в степени окисления +6, а ионы CrO_2^- – восстановленной формой, так как они содержат хром в степени окисления +3. Гидроксид-ионы являются восстановленной формой, и их концентрация возводится в степень, численно равную стехиометрическому коэффициенту (он равен 4) в ионно-электронном уравнении.

Рассмотренные примеры показывают, что потенциал окислительно-восстановительной пары в значительной мере зависит от характера среды.

Концентрация воды не входит в уравнения для вычисления потенциалов, так как она учитывается значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

7.6.2. Возникновение разности потенциалов на поверхностях раздела фаз «металл – вода», «металл – раствор»

Как нам уже известно, узлы кристаллической решетки металлов занимают катионы и атомы (см. п. 2.6). Если какой-либо металл привести в контакт с водой⁶⁸, то полярные молекулы воды вступят во взаимодействие с катионами поверхностного слоя металла. В результате катионы будут отторгнуты от кристаллической решетки металла и перейдут в раствор в гидратированном состоянии. В массе металла

⁶⁸ Система, состоящая из металла, погруженного в воду или в раствор соли этого металла, называется металлическим электродом.

при этом будут оставаться электроны, которые создают в пограничном с жидкостью слое металла отрицательный электрический заряд. Перешедшими в раствор ионами металла в непосредственной близости к его поверхности создается положительный электрический заряд. Образуется так называемый **двойной электрический слой** (рис. 7.1а), имеющий диффузное строение. Его диффузность обусловлена миграцией в глубину раствора некоторой доли ионов из плотной части двойного электрического слоя под влиянием теплового движения и взаимного отталкивания катионов. Отрицательные и положительные заряды на границе «металл – жидкость» обуславливают возникновение в пограничной области **разности (скачка) потенциалов**, которая для отдельного электрода (**абсолютный электродный потенциал**) не может быть измерена.

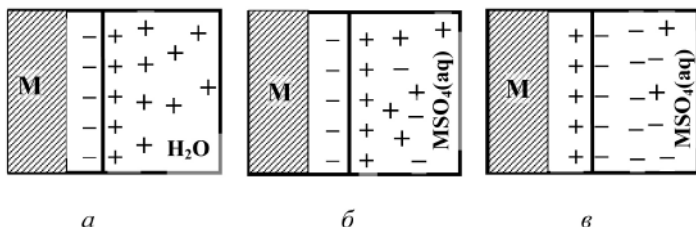


Рис. 7.1. Схема образования двойного электрического слоя и возникновения электродного потенциала для металлов, погруженных в воду (а) и в растворы солей (б, в): б – активные металлы; в – малоактивные металлы.

Переход ионов металла в раствор – не односторонний процесс. Имеет место и обратное явление – осаждение из раствора ионов на поверхности электрода. При некоторой концентрации ионов M^{n+} , называемой **равновесной**, скорости растворения металла и осаждения его ионов из раствора уравниваются. Наступает подвижное равновесие между окисленной и восстановленной формами вещества, которое можно изобразить схемой



где $(M^{n+} \cdot ne^-)$ – атом металла в кристаллической решетке (n – число валентных электронов); $M^{n+} \cdot mH_2O$ – гидратированный ион металла в растворе. В краткой форме этот процесс представляют таким образом:



Равновесной концентрации ионов металла отвечает определенное значение скачка потенциала. Для различных металлов величина равновесной концентрации неодинакова. Чем она значительнее, тем в большей степени металл заряжается в чистой воде.

Возникновение разности потенциалов происходит и в том случае, если металлический электрод, например медный, цинковый или никелевый, поместить в раствор своей соли CuCl_2 , ZnSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Здесь также будут иметь место оба процесса – растворение металла и осаждение на его поверхности ионов из раствора. В начальной стадии, до установления равновесия, будет преобладать тот или иной процесс в зависимости от активности металла и концентрации ионов в растворе. При этом электрод может приобрести как положительный, так и отрицательный заряд (рис. 7.1б, в).

7.6.3. Водородный электрод. Электродный потенциал. Стандартные электродные потенциалы металлов

Значения абсолютных электродных потенциалов измеряют, сравнивая с другим таким же электродным потенциалом, величину которого условно принимают за нуль. Роль электрода, потенциал которого в определенных (стандартных) условиях считается равным нулю, выполняет стандартный водородный электрод. Водородный электрод является газовым. В сосуд, заполненный серной кислотой, опускают пластинку, покрытую губчатой платиной, и пропускают газообразный водород. В системе устанавливается равновесие:



Потенциал водородного электрода $E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}$ при стандартных условиях (298 К; 101,3 кПа; $[\text{H}^+] = 1$ моль/л) условно принимается равным нулю и обозначается $E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0$. Такой электрод называется **стандартным водородным электродом**. Другими газовыми электродами являются, например, хлорный ($\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$) и кислородный ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-$), устройство которых аналогично водородному: электрод из инертного проводника I рода (Rh, Pt); электролит содержит ионы Cl^- и OH^- и насыщен в первом случае хлором, во втором – кислородом.

Электродным потенциалом E данного электрода называется величина, равная его потенциалу по отношению к нормальному водородному электроду. Для характеристики свойств металлов по величине их электродных потенциалов $E_{M^{n+}|M}$ необходимо, чтобы последние были сравнимыми величинами, т. е. измеренными в одинаковых условиях. С этой целью пользуются **стандартными электродными потенциалами** металлов $E_{M^{n+}|M}^0$, которые измеряются относительно стандартного водородного потенциала при температуре 298 К, давлении 101,3 кПа и концентрации ионов металла в растворе 1 моль/л, что приблизительно соответствует активности, равной 1.

В случае, если концентрация ионов отличается от 1 М, электродный потенциал металла, или потенциал металлического электрода, вычисляется по уравнению (7.10). Применительно к процессу, отображённому схемой (7.12), следует записать:

$$E_{M^{n+}|M} = E_{M^{n+}|M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[M^{n+}]}{[M]}.$$

В последнем выражении концентрация металла, находящегося в твердой фазе, условно принимается за единицу, т. е. $[M] = 1$ моль/л. Тогда электродный потенциал металла при любой концентрации ионов металла в растворе может быть вычислен по формуле

$$E_{M^{n+}|M} = E_{M^{n+}|M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}]. \quad (7.14)$$

7.6.4. Ряд напряжений металлов

Как уже отмечалось, стандартные электродные потенциалы металлов определяют сравнением с потенциалом стандартного водородного электрода, условно принимаемого за нуль. Водородный электрод, таким образом, служит **электродом сравнения**. Его включают в пару с металлическим электродом, потенциал которого отвечает нормальному, т. е. $E_{M^{n+}|M}^0$. Образуется гальванический элемент (г.э.), состоящий из двух полуэлементов. Возникающая за счёт протекания окислительно-восстановительной реакции электродвижущая сила (ЭДС) равна разности потенциалов полуэлементов. На рисунке 7.2 показан гальванический элемент, одним из полуэлементов которого является стандартный водородный электрод, а другим – металлический электрод, потенциал которого необходимо определить.

Измеренная экспериментально ЭДС такого элемента равна +0,76 В (она всегда положительна) и представляет собой разность потенциалов между положительным (водородным) и отрицательным (цинковым) электродами.

Итак,
$$\text{ЭДС} = E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = +0,76 \text{ В.}$$

Поскольку $E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$ (условно), то $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$.

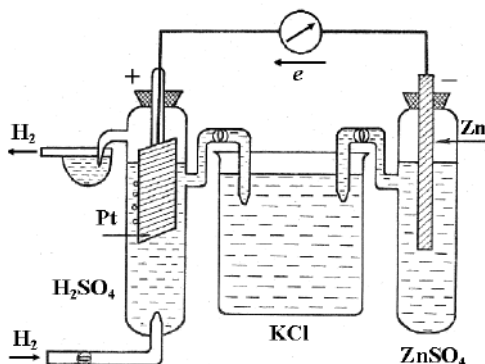


Рис. 7.2. Схема измерения стандартного электродного потенциала цинка относительно стандартного водородного электрода. Сосуд с раствором KCl служит для устранения диффузионного потенциала, возникающего на границе двух растворов

Определенные таким образом стандартные (нормальные) электродные потенциалы являются **относительными** величинами. В паре с активными металлами (Zn, Fe, Mg) водородный электрод играет роль положительного электрода, и для них $E_{\text{M}^{n+}|\text{M}}^0 < 0$. Наоборот, по отношению к малоактивным металлам (Cu, Ag, Pt) водородный электрод является отрицательным электродом; для таких металлов $E_{\text{M}^{n+}|\text{M}}^0 > 0$. Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраической величины $E_{\text{M}^{n+}|\text{M}}^0$, образуют ряд, называемый рядом **напряжений**. Поскольку электродные потенциалы металлов, как и окислительно-восстановительные потенциалы пар для реакций в растворах представляют собой термодинамические величины, то можно констатировать, что значения стандартных электродных потенциалов $E_{\text{M}^{n+}|\text{M}}^0$

являются термодинамической основой ряда напряжений. Ряд напряжений металлов приведен в Приложении (табл. П.9).

Наиболее активные металлы занимают верхнее положение в ряду напряжений, а наименее активные – нижнее. Активность металлов связывают со способностью элементарных (в компактном виде) металлов к отдаче электронов, т. е. к окислению до положительных гидратированных ионов. Чем активнее металл, тем труднее гидратированный ион такого металла принимает электроны и, значит, ниже окислительная способность его иона. Поэтому **восстановительная активность металлов** в ряду напряжений снизу вверх возрастает, а **окислительная способность их гидратированных ионов** уменьшается. Из сказанного следует, что величина электродного потенциала характеризует способность элементарного металла к окислению, т. е. к образованию положительных гидратированных ионов в водных средах и способность положительных ионов металлов к восстановлению до свободного металла.

Эти заключения легли в основу следующих правил:

- металлы, находящиеся в ряду напряжений левее, способны вытеснять металлы, находящиеся правее, из растворов их солей;
- металлы, находящиеся в ряду напряжений до водорода, т. е. имеющие отрицательный электродный потенциал $E_{M^{n+}|M}^0$, способны вытеснять его из кислот, являющихся окислителями по отношению к металлам за счет H^+ (HCl , $H_2SO_{4(разб)}$).

Ряд напряжений металлов имеет большое значение для понимания процессов окисления-восстановления (электролитические, коррозионные и др.).

7.6.5. Гальванические элементы

Гальванический элемент (г.э.) – это устройство, которое преобразует энергию химической реакции в энергию электрическую.

Простейшим гальваническим элементом является медно-цинковый. Его работа основана на различной способности металлов переходить в раствор. Цинковый и медный электроды элемента соответственно погружены в растворы солей, например $ZnSO_4$ и $CuSO_4$ (рис. 7.3), образуя полуэлементы, которые разделены пористой перегородкой или соединены электролитической перемычкой. Соединение электродов проводником обуславливает протекание электронов от отрицательно заряженного цинкового к положительно заряженно-

му медному электроду, что может быть обнаружено с помощью гальванометра А.

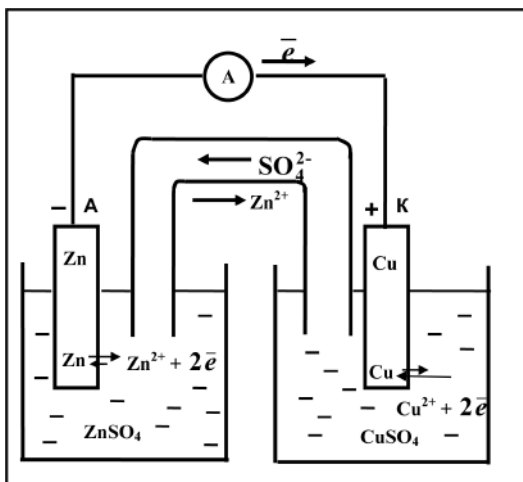


Рис. 7.3. Схема медно-цинкового гальванического элемента

Окислительно-восстановительные процессы, являющиеся причиной возникновения электрического тока, могут быть описаны уравнениями:

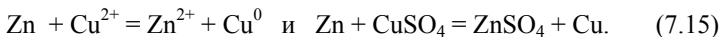
анодный процесс



катодный процесс



т. е. анод растворяется, на катоде же осаждаются ионы меди из раствора. Суммарное уравнение анодного и катодного процессов соответственно в ионной и молекулярной форме будет следующим:



Суммарное уравнение представляет собой пример вытеснения более активным металлом менее активного из раствора его соли, так как равновесие сильно смещено вправо.

Если концентрации растворов солей равны 1 моль/л, то

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В} \quad \text{и} \quad E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В},$$

а ЭДС гальванического элемента равна разности электродных потенциалов катода и анода. В г.э. катодом является положительный электрод, анодом – отрицательный. Поэтому

$$\text{ЭДС}_{\text{г.э.}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

В электрохимической цепи (гальваническом элементе) окислительно-восстановительная реакция производит полезную работу, поскольку она протекает самопроизвольно и без затраты энергии извне. Эта работа эквивалентна изменению энергии Гиббса в процессе реакции и, в соответствии с уравнением (7.5), равна

$$\Delta G = -nFE, \quad (7.16)$$

где E – ЭДС гальванического элемента, В.

Величина ΔG может быть вычислена и определена экспериментально; для медно-цинкового г.э. (называемого также **элементом Даниэля – Якоби**) она составляет $-212,3 \text{ кДж/моль}$.

Зная изменение энергии Гиббса, можно, используя соотношение (7.16), рассчитать электродвижущую силу гальванического элемента:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{212,3 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 1,1 \text{ В.}$$

Как видно, полученное значение ЭДС г.э. хорошо согласуется со значением, полученным как разность электродных потенциалов металлических электродов.

Электрохимическая схема медно-цинкового гальванического элемента записывается следующим образом:



В процессе работы гальванического элемента раствор ZnSO_4 обогащается ионами Zn^{2+} , а раствор CuSO_4 – ионами SO_4^{2-} (вследствие убыли ионов Cu^{2+}). Это может вызывать затруднение перехода в раствор ионов Zn^{2+} с анода из-за отталкивания их уже содержащимися в растворе одноименными ионами. Оседание же ионов Cu^{2+} на катоде будет тормозиться ионным взаимодействием $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$. В результате этих процессов произойдет сдвиг электродных потенциалов в сторону нуля (явление **концентрационной поляризации**). Величина ЭДС при этом будет уменьшаться. С целью предотвращения концентрационной поляризации предусматривается возможность выравнивания концентраций ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} за счет миграции их через стеклянную трубку, заполненную раствором ZnSO_4 и CuSO_4 .

Гальванический элемент может быть образован не только из полуэлементов с разными электродами, например Zn и Cu, но и из одинаковых. Так, если цинковые электроды погрузить в растворы солей цинка разной концентрации, то на них возникнут различные по величине электродные потенциалы $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$. При концентрации ионов Zn^{2+} , равной 1,0 и 0,01, величины электродных E потенциалов, согласно уравнению (7.10), будут равны:

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}(1,0) = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$$

$$\text{и } E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}(0,01) = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg 10^{-2} = -0,76 - 0,059 = -0,819 \text{ В.}$$

При соединении электродов проводником внешней цепи в ней появится ток, обусловленный разностью электродных потенциалов. Такие цепи называются **концентрационными**.

В рассмотренных г.э. металлические электроды являлись участниками red-ox реакций; такие гальванические элементы называются элементами с **активными электродами**. Но существует и другой тип гальванических элементов, в которых электроды не участвуют в электрохимических превращениях, а лишь являются переносчиками электронов между ионами, находящимися в растворе. Такой тип гальванических элементов называется элементами с **неактивными (инертными) электродами**. Рассмотрим такой элемент, работа которого основана на знакомой нам окислительно-восстановительной реакции между ионами Fe^{3+} и Sn^{2+} (см. п. 7.6.1). Его схема приведена на рисунке 7.4.

Одним из полуэлементов г.э. является раствор, содержащий соли Sn^{2+} и Sn^{4+} , вторым – раствор, в котором содержатся соли Fe^{3+} и Fe^{2+} . В оба раствора погружены платиновые электроды. На поверхности каждого из электродов устанавливаются равновесия, указанные на рисунке 7.4. Если соединить электроды проводником и замкнуть его на гальванометр А, то отклонившаяся стрелка последнего будет свидетельствовать о наличии в цепи электрического тока.

В соответствии со значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ левый полуэлемент будет анодом (отрицательным электродом), а правый – катодом (положительным электродом). Электродвижущая сила гальванического элемента:

$$\mathcal{E}_{\text{ДС Г.э.}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,77 - (+0,15) = +0,62 \text{ В.}$$

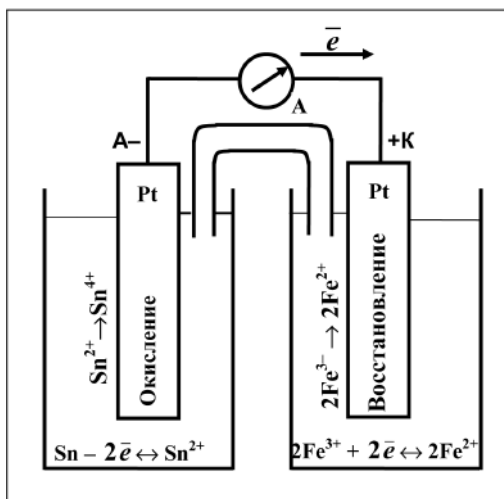


Рис. 7.4. Схема гальванического элемента с инертными электродами

Гальванические элементы используются для питания электронных устройств, приборов цифровой техники, в компьютерах, в средствах связи, а также для определения изменения энергии Гиббса электрохимических реакций.

7.6.6. Электролиз. Законы электролиза

Электролиз представляет собой совокупность процессов, в которых химические реакции происходят на электродах при пропускании электрического тока через растворы или расплавы электролитов. Происходящие при этом процессы делятся на первичные и вторичные. Первичные процессы – это окислительно-восстановительные реакции, происходящие на электродах. Вторичные – реакции с участием образовавшихся в первичных процессах активных частиц.

Анодные и катодные процессы.

Поляризация и перенапряжение при электролизе

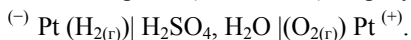
Как и в случае химического источника тока, электрод, на котором происходит окисление, называют анодом, а электрод, на котором идет восстановление, – катодом. Однако различие здесь заключается

в том, что при электролизе анод заряжен положительно (+), а катод отрицательно (-). Для химических источников тока знаки обратные. Это связано с тем, что процессы, протекающие при электролизе, обратны процессам, имеющим место в гальванических элементах. Отличительной особенностью здесь является то, что при электролизе химические реакции осуществляются за счет электрической энергии внешнего источника, тогда как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей химической реакции превращается в электрическую. На процессы электролиза в водных растворах большое влияние оказывают продукты диссоциации воды – ионы водорода и гидроксид-ионы. Вместе с ионами электролита под действием электрического поля ионы H^+ перемещаются к катоду, а ионы OH^- – к аноду. Электролиз воды при этом зависит от pH среды и протекает по схеме:

<i>на аноде</i>	<i>на катоде</i>
при $pH \leq 7$ (кислая и нейтральная среда)	при $pH < 7$ (кислая среда)
$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$	$2H^+ + 2e = H_2$
при $pH > 7$ (щелочная среда)	при $pH \geq 7$ (щелочная и нейтральная среда)
$4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

При проведении электролиза материал анода может быть инертным (не претерпевает анодного окисления) и активным (окисляется в ходе электролиза).

Проведение процесса электролиза всегда вызывает появление некоторой разности потенциалов, направленной противоположно напряжению внешнего источника. Это явление называется **поляризацией**. Поляризация может быть **химической** и **концентрационной**. Химическая поляризация возникает вследствие того, что продукты электролиза образуют гальванический элемент, ЭДС которого противоположна приложенному извне напряжению. Например, при электролизе раствора H_2SO_4 катод покрывается слоем водорода, а анод – слоем кислорода, поэтому их можно рассматривать как водородный и кислородный газовые электроды (см. п. 7.6.3), образующие цепь:



Концентрационная поляризация возникает из-за диффузионных факторов – в анодном и катодном пространствах концентрации веществ

не успевают выравниваться. Концентрационная поляризация устраняется перемешиванием.

Для того чтобы практически протекал электролиз, разность потенциалов, приложенная к электродам, должна быть не меньше определенной величины, которая называется **потенциалом разложения** ($E_{\text{разл}}$). Эта величина не может быть меньше, чем ЭДС гальванического элемента обратной реакции. Чаще он оказывается большим. Так, при электролизе однонормальных водных растворов сильных кислот и щелочей потенциал разложения близок к 1,70 В. Во всех случаях происходит только разложение воды с выделением на аноде кислорода, а на катоде – водорода. ЭДС образующейся цепи $\text{Pt}(\text{H}_2) \mid \text{кислота} \mid (\text{O}_2)\text{Pt}$ равна 1,07 В. Потенциал разложения больше ЭДС этой цепи на 0,63 В. Превышение потенциала разложения над ЭДС гальванического элемента, отвечающего обратной реакции, называется **перенапряжением при электролизе** $E_{\text{п}}$, т. е.:

$$E_{\text{п}} = E_{\text{разл}} - E_{\text{г.э.}} \quad (7.17)$$

Составляющие потенциала разложения для каждого из электродов в отдельности называются потенциалами выделения $E_{\text{выд}}$ или потенциалами растворения $E_{\text{раств}}$ в зависимости от того, происходит ли на данном электроде выделение вещества или растворение материала электрода. Перенапряжение складывается из катодного $\Delta E_{\text{к}}$ перенапряжения водорода, анодного $\Delta E_{\text{а}}$ перенапряжения кислорода и некоторой величины $\epsilon_{\text{эл}} = I \cdot R$, расходуемой на преодоление внутреннего сопротивления R . Итак, для осуществления электролиза с разложением электролита необходимо условие

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{г.э.}} + \Delta E_{\text{а}} - \Delta E_{\text{к}} + I \cdot R. \quad (7.18)$$

Катодное перенапряжение означает смещение потенциала катода в отрицательную сторону, анодное – в положительную до значений, при которых становится возможным протекание катодной и анодной реакций. Катодное перенапряжение, например, расходуется на преодоление сопротивления переносу ионов в массе электролита, разряду ионов, включению атомов в кристаллическую решетку металла. Величина перенапряжения зависит от ряда факторов: природы разряжающихся ионов, материала электрода, плотности тока, состава и концентрации электролита и прочих факторов. Для металлов перенапряжение катодного выделения относительно невелико; для водорода, напротив, значительно. Явление перенапряжения оказывает

влияние на характер течения процесса электролиза, во многом определяет протекание коррозионных процессов.

***Электролиз водных растворов электролитов
при инертных электродах. Последовательность
разряда катионов и анионов***

Как отмечалось, различают электролиз растворов и расплавов. В свою очередь, электролиз растворов подразделяется на электролиз с инертными электродами и электролиз с активным (растворимым) анодом.

Инертными могут быть как металлические (Pt, Au), так и неметаллические (графит) электроды. В качестве растворимых анодов обычно используются аноды из Cr, Ni, Cd, Zn, Cu и др. При электролизе с инертными электродами анодное окисление и катодное восстановление протекают в условиях конкуренции соответственно двух окислительных (окисление анионов и гидроксид-ионов) и двух восстановительных (восстановление катионов и ионов водорода) процессов.

Во втором случае на аноде дополнительно возникает процесс окисления материала анода, так называемое анодное растворение металла. Анодное окисление протекает уже при конкуренции трех окислительных процессов.

Из ряда напряжений следует, что на катоде легче всего восстанавливаются ионы металлов, электродный потенциал которых положителен, а труднее всего – ионы металлов с высоким абсолютным значением отрицательного потенциала. Поэтому металлы Cu–Au, стоящие в ряду напряжений ниже водорода, легко восстанавливаются из растворов (см. уравнения 1 и 4 в табл. 7.1), а металлы Li–Al из растворов не восстанавливаются совсем (см. уравнения 2, 5, 7 в табл. 7.1). Вместо них восстанавливаются ионы водорода (или вода), катодный потенциал разряда которых не достигает величин, свойственных металлам первой трети ряда напряжений. Металлы, расположенные в ряду напряжений после Al и до водорода, не должны были бы разряжаться в присутствии ионов водорода, поскольку их электродные потенциалы ниже, чем у водорода. Однако разряд водорода требует высокого катодного перенапряжения. Например, на цинковом электроде оно равно $-0,7$ В. Из-за перенапряжения водород как бы смещается в ряду напряжений в область более электроотрицательных значений электродных потенциалов. Учитывая влияние других факторов, например практическое отсутствие ΔE_k для некоторых

металлов (Zn, Cd), а также малую в ряде случаев концентрацию ионов H^+ , ионы металлов со средним значением электродного потенциала в водных растворах разряжаются наравне с ионами H^+ или молекулами воды (см. уравнение 3, табл. 7.1).

Таблица 7.1

Примеры электролиза водных растворов электролитов

Номер уравнений	Электролит	Процессы ⁶⁹		Вторичные процессы (вп), образующиеся побочные продукты (пп)
		катодный	анодный	
1	AgNO ₃	$Ag^+ + e = Ag$	$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$	(вп) $2O = O_2$ (пп) кислота $H^+ + NO_3^-$ у анода
2	KI	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	$I^- - e = I$	(вп) $2I = I_2$; $2H = H_2$ (пп) щелочь $K^+ + OH^-$ у катода
3	NiSO ₄	$Ni^{2+} + 2e = Ni$ $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$	(вп) $2H = H_2$; $2O = O_2$ (пп) $2H^+ + SO_4^{2-}$ у анода
4	CuCl ₂	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	$Cl^- - 1e = Cl$	(вп) $2Cl = Cl_2$
5	Na ₂ SO ₄	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$	Электролиз сводится к разложению воды на H_2 и O_2
6	H ₂ SO ₄	$2H_3O^+ + 2e = H_2 + 2H_2O$	$3H_2O - 2e = 2H_3O^+ + 1/2O_2$	Электролиз сводится к разложению воды на H_2 и O_2
7	NaOH	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	$4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$ $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$	Электролиз сводится к разложению воды на H_2 и O_2

Из анионов в водных растворах в первую очередь разряжаются анионы бескислородных кислот (Cl⁻, Br⁻, I⁻, S₂⁻ и другие, кроме F⁻),

⁶⁹ По количеству электронов, участвующих в реакциях окисления и восстановления, анодный и катодный процессы не сбалансированы.

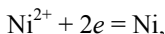
поскольку приобретенные ими электроны удерживаются слабее, чем собственные электроны кислорода в молекулах воды или ионах OH^- (см. уравнения 2 и 4, табл. 7.1).

В анионах кислородных кислот SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , MnO_4^- и им подобных электроны связаны прочнее, чем в молекулах воды (ионах OH^-), поэтому в присутствии воды эти ионы не разряжаются, а претерпевает окисление отрицательно поляризованный кислород воды (см. уравнения 1, 3, 5 и 6, табл. 7.1). Так, при платиновых электродах напряжение разложения воды $E_{\text{разл}} = 1,7 \text{ В}$, а анодный потенциал разряда ионов SO_4^{2-} в условиях превращения их в $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($2\text{SO}_4^{2-} - 2e = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) равен 2,01 В.

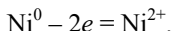
Электролиз растворов с растворимым анодом

Электролиз с растворимым анодом протекает несколько иначе. Например, при электролизе хлорида никеля (II) с никелевым анодом хлорид-ионы на аноде не разряжаются, а имеет место растворение анода, т. е. ионы Ni^{2+} переходят в раствор. На катоде идет обычный процесс восстановления ионов никеля. Таким образом, электролиз сводится к переносу металла с анода на катод, что описывается следующими уравнениями:

катодный процесс



анодный процесс



Электролиз с растворимым анодом нашел широкое применение в технике: это электролитическая очистка металлов от примесей (которые остаются в аноде), а также нанесение металлических изделий, играющих роль катода, пленкой металла, из которого сделан анод. Подобная операция получила название никелирования, хромирования и т. п., в зависимости от вида наносимого металла.

Электролиз расплавов

Электрический ток является наиболее мощным восстановителем и окислителем. Такие активные металлы, как Al, Na, Ca и др., не способные восстанавливаться из водных растворов их солей, могут быть восстановлены только из своих расплавов. На этом основан пирометаллургический способ получения металлов. Из-за высокой химиче-

ской активности фтора (он разлагает воду) и большой прочности его соединений получение фтора в свободном состоянии возможно лишь электролизом его расплавленных солей.

Существует определенная зависимость между массой m окисленного или восстановленного вещества на электроде и количеством Q прошедшего через раствор электрического тока. Эта зависимость была установлена М. Фарадеем⁷⁰ (1833–1834).

Первый закон Фарадея устанавливает прямую пропорциональность между количеством прошедшего через систему электричества и массой выделившегося на электродах вещества. Аналитически этот закон записывается так:

$$m = K_3 \cdot I \cdot \tau = K_3 \cdot Q, \quad (7.19)$$

где K_3 – коэффициент пропорциональности; Q – количество прошедшего электричества, равное произведению силы тока I на время τ . Коэффициент пропорциональности K_3 называется **электрохимическим эквивалентом**. Он показывает количество выделившегося вещества при прохождении одного кулона электричества.

Второй закон Фарадея выражает связь между количеством выделившегося на электроде вещества при пропускании данного количества электричества и его природой. По этому закону при постоянном количестве прошедшего электричества массы осажденных веществ относятся между собой как химические эквиваленты \mathcal{E}_i , т. е.

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2} = \frac{m_3}{\mathcal{E}_3} = \frac{m_i}{\mathcal{E}_i} = \text{const.} \quad (7.20)$$

Для выделения одного эквивалента любого вещества требуется пропустить количество электричества, равное величине F , где $F = N_A \cdot e = 96\,500$ Кл/моль и называется числом Фарадея. Физический смысл числа Фарадея состоит в том, что оно выражает величину заряда 1 моля электронов.

В обобщенном виде законы Фарадея можно записать так:

$$m = M^3 \frac{I \cdot \tau}{F}, \quad (7.21)$$

где M^3 – эквивалентная масса вещества, г/моль.

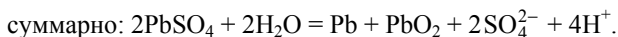
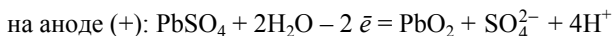
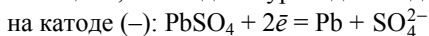
⁷⁰ Фарадей Майкл (1791–1867) – английский физик и химик, член Лондонского королевского общества. Проводил исследования по электромагнетизму. Установил количественные законы электролиза. Ввёл понятие диэлектрической проницаемости. Иностранный член Петербургской АН.

Электролиз находит широкое практическое применение. Он позволяет получать чистые металлы Na, Al, Mg, Be и др., осуществлять защитные их покрытия (гальваностегия), изготавливать точные металлические копии с рельефных предметов (гальванопластика) и т. п. Методы электролиза широко применяются также при получении едкого натра, хлора, водорода, кислорода.

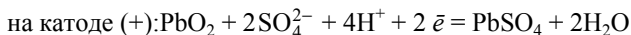
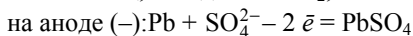
7.6.7. Аккумуляторы. Химические источники тока

Аккумулятор – обратимый гальванический элемент, который после разрядки вновь может быть заряжен пропусканием постоянного тока в обратном направлении. Этим он отличается от необратимого гальванического элемента, который используется лишь однократно. Отдельные гальванические элементы аккумулятора обычно соединены последовательно в батареи, чтобы обеспечить необходимое напряжение.

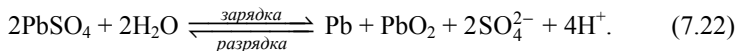
Наиболее распространен кислотный свинцовый аккумулятор. Его электродами являются перфорированные свинцовые пластины, отверстия которых заполнены пастой, содержащей PbO. Электролитом служит 25–30 %-ная серная кислота, образующая с PbO сульфат свинца PbSO₄. При зарядке (электролизе) на катоде образуется губчатый свинец Pb, на аноде – бурый диоксид свинца PbO₂, т. е.:



При разрядке аккумулятора анодом будет электрод, содержащий губчатый свинец, катодом – PbO₂, т. е.:

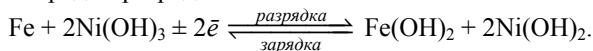


Процесс зарядки и разрядки можно описать уравнением



Напряжение, развиваемое свинцовым аккумулятором, достигает 2,1 В. Так как зарядку и разрядку можно проводить неоднократно, аккумулятор может находиться в действии продолжительное время. Кроме того, свинцовый аккумулятор устойчив в работе и обладает большой электрической ёмкостью. Недостатком свинцового аккумулятора является его большая масса, а также то обстоятельство, что кристаллы PbSO_4 разрушают стенки электродов и тем самым способствуют выходу аккумулятора из строя.

Распространённым щелочным аккумулятором является железоникелевый, развивающий напряжение до 1,3 В. Процесс разрядки в нем основан на том, что соединения со степенью окисления никеля +2 являются более устойчивыми по сравнению с соединениями, в которых степень окисления Ni равна +3. Поэтому в заряженном состоянии никелевый электрод содержит Ni(OH)_3 . Суммарное уравнение процессов зарядки-разрядки:



Железоникелевый аккумулятор более удобен в обращении по сравнению со свинцовым, но у него низкий коэффициент отдачи (используется $\approx 50\%$ энергии, поглощенной при зарядке). Поскольку ЭДС щелочного аккумулятора невелика, то для более эффективного применения аккумуляторы формируют в батареи, состоящие из нескольких элементов, соединённых последовательно.

Гальванические элементы, цепи которых являются химическими, концентрационными, окислительно-восстановительными, а также аккумуляторы – это химические источники тока. Они применяются для питания раций, телефонных установок, запуска двигателей внутреннего сгорания, их энергия используется в электрокарах, для освещения транспорта, в космонавтике и т. д.

7.6.8. Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии

Самопроизвольно протекающий необратимый процесс разрушения металлов вследствие химического воздействия внешней среды, сопровождающийся изменением их физико-химических свойств, называется коррозией. Коррозионными процессами являются ржавление железа на воздухе, разрушение подводных и подземных металлических конструкций и коммуникаций и т. д. Примерно 1,0–1,5% всего металла (десятки миллионов тонн), находящегося в обращении, еже-

годно теряется вследствие коррозии. Поэтому защита металлов от коррозии приобретает первостепенное значение.

По характеру поражения металлов коррозией различают следующие её виды: равномерную, точечную, межкристаллитную. В зависимости от того, вся поверхность металла подвергается коррозии или её части, выделяют *равномерную* и *местную (неравномерную)* коррозию. Местная коррозия, в отличие от равномерной, проявляется в виде поверхностных пятен или глубоких поражений (питтингов). Весьма опасна межкристаллитная коррозия, разрушающая металл по границам кристаллов. При отсутствии видимых внешних изменений она значительно ухудшает механические свойства металла.

По механизму протекания процессов коррозии различают два основных её типа: коррозию *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия и защитные пленки на поверхности металлов

При химической коррозии окружающая металл среда обычно не проводит электрического тока, а на поверхности металла не возникает электродный потенциал. Такова коррозия металлов в жидких неэлектролитах: керосине, нефти (жидкостная коррозия), а также коррозия металлов, вызываемая сухими агрессивными газами. Практически наиболее важным является процесс окисления металлов кислородом, а также химическое взаимодействие их со многими другими газами (топочные, пары H_2O , галогены, H_2S , SO_2 , CO_2 и др.) при высоких температурах. Так, железо в атмосфере топочных газов образует оксиды состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ржавчина). Разновидность химической коррозии в газовых средах при повышенных температурах, исключая конденсацию влаги, носит название *газовой*. Механизм газовой коррозии сводится к диффузии газов через пленку корродированного металла внутрь него.

Некоторые металлы, покрываясь при невысоких температурах оксидными пленками, способны противостоять окислительной газовой коррозии. Так, пленки на алюминии, кроме (Al_2O_3 , Cr_2O_3), довольно прочны и жаростойки (у железа она рыхлая и лишь в незначительной степени выполняет защитные функции). Наименее прочные пленки представляют собой слои физически адсорбированного газа, удерживаемого межмолекулярными силами. Наиболее прочные и плотные пленки образуются в результате диффузии кислорода на некоторую глубину с образованием химических соединений. Толщина оксидной

пленки может достигать 20–40 нм и более, однако уже при толщине 5–10 нм у ряда металлов (Al, Cr, Ni) она выполняет защитную функцию.

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия, в отличие от химической, протекает в средах, проводящих ток. Большинство коррозионных процессов носит электрохимический характер. Такова коррозия аппаратуры, соприкасающейся с электролитами в химических производствах, коррозия металлов в атмосферных условиях под пленками сконденсировавшейся или адсорбированной влаги, коррозия металлических конструкций, находящихся в земле, грунтовых водах, морской воде и т. д.

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии на примере контактной коррозии, возникающей в результате соприкосновения металлов разной активности в присутствии электролита (рис. 7.5). Развивающиеся процессы в такой системе подобны процессам, происходящим при работе гальванического элемента, а именно: цинк как более активный металл является анодом гальванического элемента; посылая свои ионы в раствор, он претерпевает растворение. При этом Zn-электрод заряжается отрицательно, т. е.

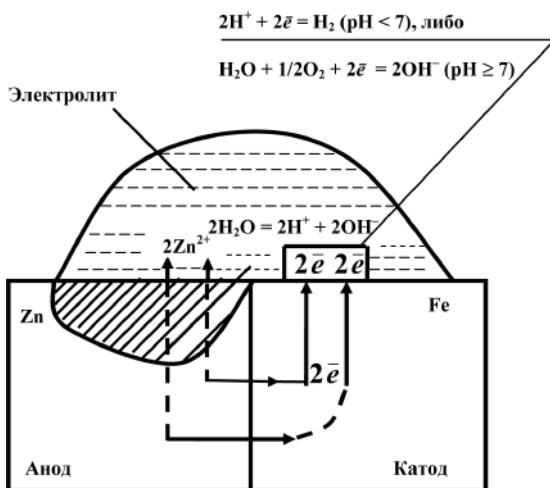
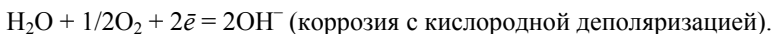


Рис. 7.5. Схема механизма электрохимической контактной коррозии цинка

При наличии контакта металлов электроны с Zn переходят на менее активный металл Fe (катод) и на границе раздела фаз «катод – электролит» восстанавливают либо водород, если среда кислая:



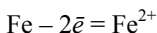
либо кислород, если среда нейтральная:



Деполяризаторами катодного процесса служат ионы и вещества, принимающие электроны и тем самым поддерживающие течение процесса коррозии. В последующей стадии ионы Zn^{2+} образуют соль ZnA в кислой среде (A – анион кислоты), либо гидроксид Zn(OH)_2 в нейтральной среде. Это так называемые вторичные продукты коррозии.

Коррозия с водородной деполяризацией может происходить не только в кислых, но и в нейтральных средах, если анод – активный металл, например Mg. Коррозия с кислородной деполяризацией – самая распространенная. Она имеет место в атмосфере, воде, нейтральных водных растворах солей и др. В паре железо не корродирует, так как катод является пассивным электродом, а Zn (анод) растворяется. Поэтому покрытие железа цинком (анодное покрытие) надежно защищает его от коррозии. В случае покрытия железа (или его контакта) с менее активным металлом в роли анода выступает железо, и оно подвергается разрушению. Например, коррозионные процессы в системе Fe/Sn характеризуются следующими уравнениями:

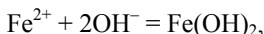
анодный процесс



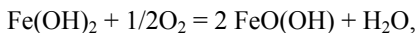
катодный процесс



Ионы Fe^{2+} и OH^- реагируют между собой:



образуя гелеобразной структуры гидроксид, который в присутствии кислорода окисляется:



формируя легко отделяющиеся от металла рыхлые слои бурой ржавчины оксида-гидроксида Fe (III).

Покрытия железа менее активными металлами – оловом, кадмием (катодные покрытия) – эффективны лишь до тех пор, пока покры-

тие не разрушено. Нарушение его приводит в действие гальванопару, и тогда разрушение железа идет более ускоренно, чем если бы оно не имело покрытия.

Электрохимическая коррозия возникает не только при контакте двух разных металлов, но и на различных участках одного и того же металла. Это объясняется неоднородностью состава металлов, которые в подавляющем большинстве являются сплавами. Например, сталь наряду с кристаллами собственно железа содержит кристаллы цементита Fe_3C и графита (рис. 7.6а). Последние по отношению к железу выступают в роли катода в микрогальванопаре. Микроскопические размеры электродных участков вызывают микрокоррозию металлов, способную перерасти в сплошную коррозию, обуславливающую ржавление технического железа.

Различие в электродном потенциале микроучастков металла может быть вызвано также наличием оксидной пленки на одних участках поверхности и отсутствия её на других (рис. 7.6б). При этом разрушается участок (анод), не покрытый пленкой. В качестве электролита в электрохимической коррозии могут выступать тончайшие пленки адсорбированной или сконденсировавшейся на поверхности металла влаги при атмосферной коррозии. Поскольку в воздухе всегда содержится CO_2 , а вблизи промышленных производств также SO_2 , NH_3 , H_2S и т. д., постольку пленки влаги всегда выполняют роль электролита. В случае почвенной коррозии электролитом является влага почвы, содержащая в себе различные растворенные соли, кислоты и кислород.

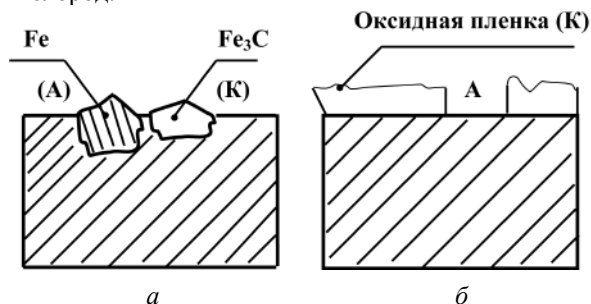


Рис. 7.6. Схемы возникновения микрогальванопар, вызванного неоднородностью состава металла (а) и неоднородностью покрытия оксидной пленкой (б): А — анод; К — катод.

Наряду с химической и электрохимической коррозией существует *электрокоррозия*, или коррозия под действием блуждающих токов. Она вызывается циркулированием токов в почве и подземных металлических сооружениях вследствие ответвления токов от проходящих линий электропередачи или электрического транспорта. В подземное сооружение в одном из мест токи входят, а в другом выходят, т. е. отдельные его участки служат катодом или анодом, что приводит к коррозии анодных участков. Особенно сильную электрокоррозию вызывает постоянный ток.

Распространена также и биокоррозия – разрушение металлов под действием продуктов жизнедеятельности бактерий и других микроорганизмов. Так, например, ряд бактерий вырабатывают вещества (CO_2 , H_2S и др.), агрессивно действующие на металлы.

Методы защиты металлов от коррозии

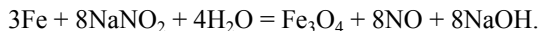
Основными методами защиты металлов от коррозии являются:

- защитные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- воздействие на среду с целью снижения её коррозионной активности;
- изменение состава или структуры металлов, ведущее к повышению их коррозионной стойкости;
- электрохимические методы (протекторная, катодная и анодная защита);
- рациональное конструирование металлических сооружений.

Существуют разнообразные защитные покрытия железа и стали, среди которых широкое распространение получили металлические покрытия цинком, хромом, никелем и т. д. Как уже отмечалось, различают катодные и анодные покрытия. Представляется важным тот факт, что среда и температура могут существенно влиять на изменение электродного потенциала металла. Так, в системе Sn-Fe в условиях атмосферной коррозии Sn – катод. В среде же органических кислот и без доступа кислорода олово в паре с железом выполняет роль анодного, а не катодного покрытия (луженое железо для укупорки консервов). С другой стороны, Cr , стоящий в ряду напряжений ранее Fe , в растворах электролитов часто приобретает более электроположительный потенциал и выступает в качестве катода. В этом случае, если пленка защитного хромового покрытия будет рыхлой, железо будет интенсивно корродировать.

Неметаллическими покрытиями являются краски, лаки, эмали, металлокерамика, цемент, битум, минеральные масла и др.

К *химическим* покрытиям относятся искусственно создаваемые пленки различного состава (оксидные, фосфатные, хроматные и пр.), вызывающие пассивирование поверхности металла. Например, защитную пленку состава Fe_3O_4 (воронение железа) можно получить окислением Fe при температуре выше 373 К:



Для получения оксидных пленок из алюминия изделия из него подвергают электрохимическому окислению (анодированию), для чего деталь в качестве анода помещают в электролитическую ванну с раствором H_2SO_4 . Выделяющийся при электролизе на аноде кислород образует защитную пленку.

Химические пленки заметно сдвигают электродный потенциал защищаемого металла в положительную сторону, что снижает его коррозионную активность.

Коррозионные процессы могут быть замедлены при соответствующем воздействии на коррозионную среду (деактивация её), например освобождение от ионов-восстановителей SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и других, затрудняющих формирование защитных пленок, или от ионов Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , способных разрушать защитные пленки и называемых в этой связи **активаторами коррозии**; нейтрализация кислот и основных сред, обескислороживание воды и др. Иным приемом воздействия на среду является введение в неё **ингибиторов** как для жидких, так и для газообразных сред. Например, введение уротропина в кислоту предотвращает разъедание ею железа. Эффект объясняется образованием адсорбционного слоя из молекул ингибитора на поверхности металла, свободной от оксидов.

Для многих металлов ингибиторами коррозии являются окислители. Для железа в качестве антикоррозионной добавки к воде (в количествах порядка 0,1 масс.%) широко используется хромат натрия. Пассивирующим действием на железо обладает также ион OH^- . Напротив, повышение концентрации ионов H^+ (например, из-за растворения CO_2 в соприкасающейся с металлом воде) ведет к значительному ускорению коррозии. У металлов, образующих атмосферные гидроксиды, максимум коррозионной устойчивости наблюдается при некоторых средних значениях pH (рис. 7.7).

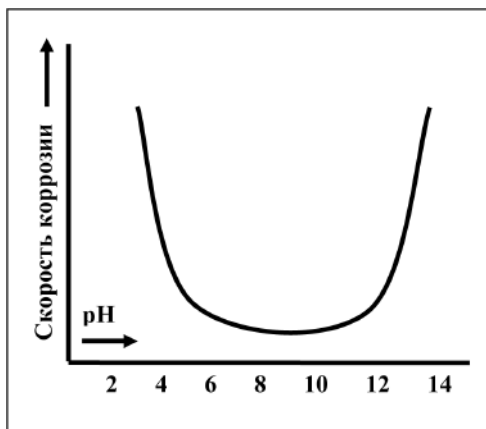


Рис. 7.7. Зависимость скорости коррозии цинка от pH среды

Освобождение металла от примесей, например алюминия от железа, предотвращает образование гальванопар и тем самым замедляет коррозию. По этой причине цинк высокой степени чистоты может очень долго находиться в контакте с хлороводородной кислотой крайне медленно выделяя из нее водород. Вообще чистые металлы более устойчивы к коррозии. С другой стороны, легирующие добавки к металлам также повышают их коррозионную стойкость. Так, обычная сталь, легированная хромом ($\approx 18\%$) и никелем ($\approx 8\%$), становится нержавеющей.

К электрохимическим методам защиты относятся **протекторная защита**, а также **катодная** и **анодная** электрозащита. Протекторная защита заключается в искусственном образовании электрохимической цепи путем присоединения к защищаемому сооружению более активного в данной коррозионной среде металла, который выполняет роль анодного протектора и испытывает разрушение, а защищаемый объект (катод) сохраняется.

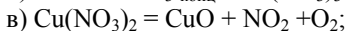
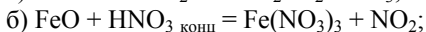
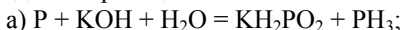
Аналогичный эффект достигается, если защищаемую деталь присоединить к катоду внешнего источника постоянного тока (катодная электрозащита). При этом коррозии подвергается металлическая болванка – анод. Анодная электрозащита заключается в образовании на защищаемом объекте – аноде – оксидных пленок. Растворение за-

щищаемого металла сначала увеличивается, но затем при достижении определенного значения потенциала наступает пассивация.

Эффективным методом борьбы с коррозией является рациональное конструирование металлических сооружений, в которых до минимума сведены неблагоприятные в коррозионном отношении контакты металлов и иные воздействия вызывающих коррозию факторов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. К какому типу окислительно-восстановительных реакций принадлежат реакции:



Методом полуреакций (ионно-электронного баланса) составьте уравнения реакций, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

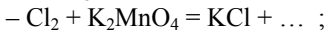
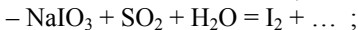
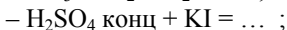
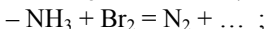
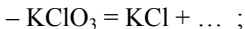
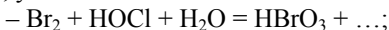
2. Какие из приведенных ниже веществ – HI, $K_2Cr_2O_7$, SO_2 , Cu, S, HClO, H_2O , F_2 , Na_2S , Ag_2O , H_2O_2 – могут проявлять:

а) только окислительные свойства;

б) только восстановительные свойства;

в) окислительно-восстановительную двойственность?

3. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций, составьте ионно-электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:



4. Какой объем 0,16 н. раствора $KMnO_4$ потребуется для окисления 40 мл 0,1 н. раствора $FeSO_4$ в присутствии H_2SO_4 ?

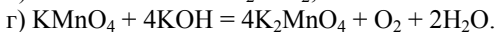
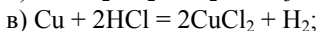
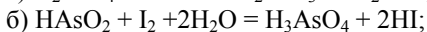
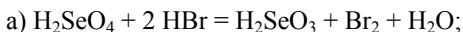
Ответ: 25 мл.

5. Вычислите эквивалентные массы (г/моль) следующих восстановителей: а) K_2SO_3 ; б) $SnCl_2$; в) H_3PO_3 ; г) KI .

Ответ: а) 79; б) 95; в) 41; г) 83.

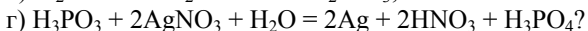
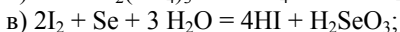
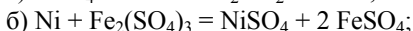
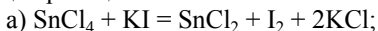
6. Можно ли в водном растворе восстановить соль железа (III) до соли железа (II): а) бромидом калия; б) сульфидом калия?

7. Пользуясь значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и рядом напряжений металлов, рассчитайте константы равновесия следующих окислительно-восстановительных реакций при $25^\circ C$ и укажите, в каком направлении они протекают:



Ответ: а) 515; б) 0,096; в) $3,16 \cdot 10^{-12}$; г) $3,1 \cdot 10^9$.

8. В каком направлении могут самопроизвольно протекать следующие реакции:



9. Какой ион в растворе является более сильным окислителем: Mn^{2+} или Cr^{2+} ? Ответ мотивируйте.

10. Электродный потенциал марганца в растворе его соли составляет $-1,08$ В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} в этом растворе, если стандартный электродный потенциал $E_{Mn^{2+}/Mn}^0$ равен $-1,05$ В.

Ответ: 0,096 моль/л.

11. Водный раствор содержит ионы Bg^- , Cl^- , S^{2-} , I^- в одинаковой концентрации. В какой последовательности и на каком электроде эти ионы будут разряжаться при электролизе?

12. Для выделения 1,75 г трехвалентного металла из раствора его соли потребовалось пропускать ток силой 1,8 А в течение 1,5 ч. Назовите металл.

Ответ: хром.

13. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, дайте заключение о возможности окисления оксидом свинца (IV) нитрата марганца (II) до $HMnO_4$ в сернокислой среде. Напишите уравнения реакции.

14. До какого из веществ: Cl_2 , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , могут быть окислены ионы Cl^- под действием оксида марганца (IV)? Ответ дайте на основании значений стандартных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных пар.

15. Вычислите потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе PbI_2 , если концентрация бромид-иона равна 1 моль/л, а $\text{ПР}_{(\text{PbI}_2)} = 1,1 \cdot 10^{-9}$.

Ответ: $-0,39 \text{ В}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В Приложении приводятся справочные данные по физико-химическим свойствам элементов и их соединений, которые иллюстрируют фактический материал по теоретическим основам неорганической химии и способствуют творческому осмыслению положений и закономерностей химической науки. Эти данные необходимы для решения задач и упражнений, что является важной составляющей изучения курса неорганической химии.

Таблица П.1

Значения некоторых фундаментальных постоянных

Величина	Обозначение	Значение
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,67495 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя протона	m_p	$1,67265 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	m_e	$9,10953 \cdot 10^{-31}$ кг
Молярный объем идеального газа	V_o	$22,4138$ л·моль ⁻¹
Постоянная Авогадро	N_A	$6,02204 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = R \cdot N_A^{-1}$	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹
Постоянная Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Фарадея	F	$96484,56$ Кл·моль ⁻¹
Скорость света в вакууме	c	$2,99792 \cdot 10^8$ м·с ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	R	$8,31441$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Элементарный заряд	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл

Таблица П.2

**Стандартные энтропии S_{298}° и энтальпии образования ΔH_{298}°
некоторых веществ при температуре 298 К**

Вещество (агрегатное состояние)	S_{298}° , Дж/моль·К	ΔH_{298}° , кДж/моль	Вещество (агрегатное состояние)	S_{298}° , Дж/моль·К	ΔH_{298}° , кДж/моль
Ag ⁺ (р)	73,9	105,9	Cl ₂ (г)	222,9	0
AgCl (к)	96,0	-127	Cl ⁻ (р)	55,1	-167,5
Al (к)	28,3	0	Cl ₂ O (г)	266,2	76,6
AlCl ₃ (к)	167,0	-697,4	ClO ₂ (г)	257,0	105,1
AlF ₃ (к)	96,1	-1299,9	Cl ₂ O ₇ (ж)	—	251,0
Al ₂ O ₃ (к)	50,94	-1675	Cr ₂ O ₃ (к)	81,2	-1440,0
Al ₄ C ₃ (к)	130,9	-195,3	Cu (к)	33,3	0
BN (к)	14,6	-251	CuCO ₃ (к)	87,8	-594,4
B ₂ O ₃ (к)	53,9	-1276	Cu ₂ S (к)	119,24	-82,01
BeO (к)	14,2	-592,2	CuO (к)	42,6	-162,0
Br ₂ (г)	245,3	30,92	Cu ₂ O (к)	93,7	-167,3
Br ₂ (ж)	152,3	0	Fe (к)	27,2	0
C(к) графит	5,7	0	FeO (к)	60,8	-264,8
C(к) алмаз	2,3	1,897	Fe ₂ O ₃ (к)	87,4	-822,2
CCl ₄ (ж)	214,4	-135,4	Fe ₃ O ₄ (к)	146,2	-1117,1
CH ₄ (г)	186,2	-74,9	FeS (к)	67,4	-95,4
C ₂ H ₂ (г)	200,8	226,8	FeSO ₄ (к)	107,5	-922,6
C ₂ H ₄ (г)	219,4	52,3	GeO (к)	50,2	-305,4
C ₂ H ₆ (г)	229,5	-89,7	GeO ₂ (к)	52,3	-539,7
C ₆ H ₆ (ж)	269,2	82,9	H ₂ (г)	130,5	0
CH ₃ OH (ж)	239,7	-201,2	HBr (г)	198,6	-36,3
C ₂ H ₅ OH(ж)	160,7	-227,6	HCN (г)	113,1	135,0
CO (г)	196,5	-110,5	HCl (г)	186,8	-92,3
CO ₂ (г)	213,7	-393,5	HF (г)	178,7	-270,7
COCl ₂ (г)	289,2	-223,0	HI (г)	206,5	26,9
COS (г)	231,5	-137,2	HN ₃ (ж)	328,0	294,0
Ca (к)	41,6	0	H ₂ O (г)	188,7	-241,8
CaC ₂ (к)	70,3	-62,8	H ₂ O (ж)	70,1	-285,8
CaCO ₃ (к)	88,7	-1207,0	H ₂ O (к)	39,3	-291,8
CaF ₂ (к)	68,9	-1214,6	H ₂ O ₂ (ж)	105,9	-187,0
Ca ₃ N ₂ (к)	105	-431,8	H ₂ S (г)	205,7	-21,0
CaO (к)	39,7	-635,5	H ₂ SO ₄ (ж)	156,9	-811,3
Ca(OH) ₂ (к)	76,1	-986,6	KCl (к)	82,6	-435,9
CaSO ₄ (к)	106,7	-1424,0	KClO ₃ (к)	143,0	-391,2

Вещество (агрегатное состояние)	S_{298}° , Дж/моль·К	ΔH_{298}° , кДж/моль	Вещество (агрегатное состояние)	S_{298}° , Дж/моль·К	ΔH_{298}° , кДж/моль
Mg (к)	32,5	0	O ₂ (г)	205,0	0
MgCO ₃ (к)	67,7	-1096,2	O ₃ (г)	238,8	142,3
MgCl ₂ (к)	89,9	-641,1	OF ₂ (г)	247,0	25,1
Mg ₃ N ₂ (к)	87,9	-461,1	PH ₃ (г)	210,1	17,1
MgO (к)	26,9	-601,8	P ₂ O ₃ (к)	173,5	-820,0
Mg(OH) ₂ (к)	63,1	-924,7	P ₂ O ₅ (к)	114,5	-1492,0
N ₂ (г)	191,5	0	Pb (к)	64,9	0
NH ₃ (г)	192,6	-46,2	PbO (к)	66,1	-219,3
NH ₄ Cl (к)	94,6	-315,4	PbO ₂ (к)	74,9	-276,6
NH ₄ NO ₂ (к)	—	-256,0	S (ромб)	31,88	0
NH ₄ NO ₃ (к)	151,9	-365,4	SO ₂ (г)	248,1	-296,9
(NH ₄) ₂ SO ₄ (к)	220,3	-1179,3	SO ₃ (г)	256,7	-395,8
N ₂ O (г)	219,9	82,0	SiCl ₄ (ж)	239,7	-687,8
NO (г)	210,6	90,3	SiH ₄ (г)	204,6	34,7
N ₂ O ₃ (г)	307,0	83,3	SiO ₂ (к) кварц	41,7	-911,55
NO ₂ (г)	240,2	33,5	SnO (к)	56,5	-286,17
N ₂ O ₄ (г)	303,8	9,6	SnO ₂ (к)	52,3	-581,17
N ₂ O ₅ (г)	178,0	-42,7	Ti (к)	30,6	0
NaCl (к)	72,4	-410,9	TiCl ₄ (ж)	252,6	-804,7
NaOH (к)	64,2	-462,6	TiO ₂ (к)	50,3	-943,9
Na ₂ CO ₃ (к)	136,0	-1129,0	WO ₃ (к)	75,9	-842,7
Ni (к)	29,9	0	Zn (к)	41,6	0
NiO (к)	38,0	-239,7	ZnO (к)	43,6	-350,6

**Плотности водных растворов некоторых кислот
при температуре 20°C, г/см³**

Массовая доля раство- ренного вещества, %	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	Массовая доля раство- ренного вещества, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃
4	1,018	1,025	1,020	54	1,435	1,334
6	1,028	1,038	1,031	56	1,456	1,345
8	1,038	1,052	1,043	58	1,477	1,356
10	1,047	1,066	1,054	60	1,489	1,367
12	1,057	1,080	1,066	62	1,520	1,377
14	1,068	1,095	1,078	64	1,542	1,387
16	1,078	1,109	1,090	66	1,565	1,396
18	1,088	1,124	1,103	68	1,587	1,405
20	1,098	1,139	1,115	70	1,611	1,413
22	1,108	1,155	1,128	72	1,634	1,422
24	1,119	1,170	1,140	74	1,657	1,430
26	1,129	1,186	1,153	76	1,681	1,438
28	1,139	1,202	1,167	78	1,704	1,445
30	1,149	1,219	1,180	80	1,727	1,452
32	1,159	1,235	1,193	82	1,749	1,459
34	1,169	1,252	1,207	84	1,769	1,466
36	1,179	1,268	1,221	86	1,887	1,472
38	1,189	1,286	1,234	88	1,802	1,477
40	1,198	1,303	1,246	90	1,814	1,483
42	—	1,321	1,259	92	1,824	1,487
44	—	1,338	1,272	94	1,831	1,491
46	—	1,357	1,275	96	1,836	1,495
48	—	1,376	1,298	98	1,837	1,501
50	—	1,395	1,310	100	1,831	1,513
52	—	1,415	1,322			

Таблица П.4

**Криоскопическая $E_{\text{зам}}$ и эбулиоскопическая $E_{\text{кип}}$
константы некоторых растворителей**

Растворитель	Температура плавления, °С	$E_{\text{зам}}$	Температура кипения, °С	$E_{\text{кип}}$
Анилин	-5,96	5,87	184,4	3,69
Бензол	5,48	5,07	80,2	2,57
Вода	0	1,86	100,0	0,52
Диэтиловый эфир	-117,6	1,73	34,6	2,02
Сероуглерод	—	—	46,2	2,29
Уксусная кислота	16,65	3,90	118,5	3,07
Фенол	40,7	7,27	182,1	3,60
Хлороформ	-63,1	4,9	61,12	3,80
Четыреххлористый углерод	-24,7	29,8	76,7	5,3
Этиловый спирт	-114,0	—	78,4	1,16

Таблица П.5

Коэффициент активности f_i

Ионная сила, I	Заряд иона, z			
	± 1	± 2	± 3	± 4
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037
0,2	0,80	0,41	0,14	0,028
0,3	0,81	0,42	0,14	0,032
0,4	0,82	0,45	0,17	0,042
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062
0,6	0,87	0,56	0,27	0,098
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

Расчет коэффициента активности f_i в растворах с различной ионной силой.

1. В разбавленных растворах с ионной силой $I \leq 0,01$:

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I},$$

где z – заряд иона.

2. В разбавленных растворах с ионной силой $0,01 < I < 0,1$:

$$\lg f_i = -0,5z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}.$$

3. При высоких значениях ионной силы раствора $0,1 < I < 0,7$:

$$\lg f_i = -0,5z_i^2 \sqrt{I} / (1 + 1,5\sqrt{I}) - 0,2\sqrt{I}.$$

Таблица П.6

**Константы диссоциации K некоторых кислот и оснований
при температуре 298 К**

Электролит	Формула	Степень ионизации	K	pK
<i>Неорганические кислоты</i>				
Азидная (азотистоводородная)	HN_3	—	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотистая	HNO_2	—	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
Алюминиевая	HAlO_2	—	$3,0 \cdot 10^{-13}$	12,40
Борная	H_3BO_3	1	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		2	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		3	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Бромноватая	HBrO_3	—	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7
Бромноватистая	HBrO	—	$2,2 \cdot 10^{-8}$	8,66
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Дитионовая	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	1	$6,3 \cdot 10^{-1}$	0,2
		2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,4
Йодная	H_5IO_6	1	$2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
		2	$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,33
		3	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Йодноватая	HIO_3	—	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,79
Йодноватистая	HIO	—	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Кремниевая	H_2SiO_3	1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
		2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Марганцовистая	H_2MnO_4	1	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,0
		2	$7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15
Мышьяковая	H_3AsO_4	1	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		3	$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	1	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Пероксид водорода	H_2O_2	1	$2,63 \cdot 10^{-12}$	11,58
Роданистоводородная	HSCN	—	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,85

Продолжение табл. П.6

Электролит	Формула	Степень ионизации	K	pK
Серная	H ₂ SO ₄	2	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	H ₂ SO ₃	1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H ₂ S	1	$1,02 \cdot 10^{-7}$	6,99
		2	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Теллуристая	H ₂ TeO ₃	1	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
		2	$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Теллуровая	H ₂ TeO ₄	1	$2,45 \cdot 10^{-8}$	7,61
		2	$1,1 \cdot 10^{-11}$	1095
Теллуроводородная	H ₂ Te	1	$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
		2	$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,16
Тетраборная	H ₂ B ₄ O ₇	1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		2	$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Тиосерная	H ₂ S ₂ O ₃	1	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
		2	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Угольная	H ₂ CO ₃	1	$4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
		2	$4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33
Фосфористая	H ₃ PO ₃	1	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
		2	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,69
Фосфорная	H ₃ PO ₄	1	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фтороводородная	HF	—	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Хлористая	HClO ₂	—	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватистая	HClO	—	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хромовая	H ₂ CrO ₄	1	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
		2	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Цианистоводородная	HCN	—	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Циановая	HOCN	—	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
<i>Органические кислоты</i>				
Винная	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,89
		2	$3,0 \cdot 10^{-5}$	4,52
Лимонная	H ₄ C ₆ H ₄ O ₇	1	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
		2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
		3	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
Молочная	C ₃ H ₆ O ₃	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	HCOOH	—	$1,772 \cdot 10^{-4}$	3,752
Уксусная	CH ₃ COOH	—	$1,754 \cdot 10^{-5}$	4,756

Продолжение табл. П.6

Электролит	Формула	Степень ионизации	K	pK
Фенол	C ₆ H ₅ OH	—	1,01·10 ⁻¹⁰	9,998
Хлоруксусная	CH ₂ ClCOOH	—	1,4·10 ⁻³	2,85
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	1	6,5·10 ⁻²	1,187
		2	5,18·10 ⁻⁵	4,296
Этилендиаминтетрауксусная	H ₆ Y ²⁺	1	0,126	0,9
		2	0,025	1,6
		3	0,010	2,0
		4	2,1·10 ⁻³	2,67
		5	6,9·10 ⁻⁷	6,16
		6	5,5·10 ⁻¹¹	10,26
Янтарная	H ₂ C ₄ H ₄ O ₄	1	6,21·10 ⁻⁵	4,207
		2	2,31·10 ⁻⁶	5,636
Неорганические основания				
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	3	1,38·10 ⁻⁹	8,86
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	—	1,77·10 ⁻⁵	4,752
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	2	2,3·10 ⁻¹	0,64
Гидроксид железа (II)	Fe(OH) ₂	2	1,3·10 ⁻⁴	3,89
Гидроксид железа (III)	Fe(OH) ₃	2	1,82·10 ⁻¹¹	10,74
		3	1,35·10 ⁻¹²	11,87
Гидроксид кадмия	Cd(OH) ₂	2	5,0·10 ⁻³	2,30
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	2	4,0·10 ⁻²	1,40
Гидроксид кобальта (II)	Co(OH) ₂	2	4,0·10 ⁻⁵	4,4
Гидроксид магния	Mg(OH) ₂	2	2,5·10 ⁻³	2,60
Гидроксид марганца (II)	Mn(OH) ₂	2	5,0·10 ⁻⁴	3,30
Гидроксид меди (II)	Cu(OH) ₂	2	3,4·10 ⁻⁷	6,47
Гидроксид никеля (II)	Ni(OH) ₂	2	2,5·10 ⁻⁵	4,6
Гидроксид свинца (A) (II)	Pb(OH) ₂	1	9,55·10 ⁻⁴	3,02
		2	3,0·10 ⁻⁸	7,52
Гидроксид стронция	Sr(OH) ₂	2	1,50·10 ⁻¹	0,82
Гидроксид хрома (III)	Cr(OH) ₃	3	1,02·10 ⁻¹⁰	9,99
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂	2	4,0·10 ⁻⁵	4,4
Органические основания				
Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂ ·H ₂ O	—	3,82·10 ⁻¹⁰	9,418
Пиридин	C ₆ H ₅ N	—	1,7·10 ⁻⁹	8,77

Таблица П.7

Характеристики кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pK	Интервал изменения окраски	Окраска	
			кислотной формы	щелочной формы
Тимоловый голубой	1,5	1,2–2,8	Красная	Желтая
β -динитрофенол	3,69	2,2–4,0	Бесцветная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,7	3,1–4,4	Красная	Желтая
Бромфеноловый голубой	3,98	3,0–4,6	Желтая	Голубая
Бромкрезоловый зеленый	4,67	3,8–5,4	Желтая	Голубая
Метиловый красный	5,1	4,2–6,3	Красная	Желтая
Бромкрезоловый пурпурный	6,3	5,2–6,8	Желтая	Пурпурная
Лакмус		5,0–8,0	Красная	Синяя
Бромтимоловый голубой	7,0	6,0–7,6	Желтая	Голубая
<i>п</i> -нитрофенол	7,1	5,6–7,6	Бесцветная	Желтая
Феноловый красный	7,9	6,8–8,4	Желтая	Красная
Нейтральный крас- ный		6,8–8,0	Красная	Желто- коричневая
Крезоловый красный	8,3	7,2–8,8	Желтая	Красная
Тимоловый голубой	8,9	8,0–9,6	Желтая	Голубая
Фенолфталеин	9,4	8,3–10,0	Бесцветная	Красная
Тимолфталеин		9,3–10,5	Бесцветная	Синяя
Ализариновый желтый		10,1–12,0	Желтая	Фиолетовая

Таблица П.8

**Произведения растворимости ПР некоторых труднорастворимых
электролитов при температуре 298 К**

Электролит	Произведение концентраций ионов	Произведение растворимости ПР	$pPR = -\lg PR$
<i>Гидроксиды</i>			
AgOH	$[Ag^+][OH^-]$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
Al(OH) ₃	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32,00
Ca(OH) ₂	$[Ca^{2+}][OH^-]^2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,26
Cd(OH) ₂	$[Cd^{2+}][OH^-]^2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
Co(OH) ₂	$[Co^{2+}][OH^-]^2$	$6,3 \cdot 10^{-15}$	14,20
Cr(OH) ₃	$[Cr^{3+}][OH^-]^3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20
Cu(OH) ₂	$[Cu^{2+}][OH^-]^2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
Fe(OH) ₂	$[Fe^{2+}][OH^-]^2$	$8,0 \cdot 10^{-16}$	15,1
Fe(OH) ₃	$[Fe^{3+}][OH^-]^3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,2
Mg(OH) ₂	$[Mg^{2+}][OH^-]^2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,22
Mn(OH) ₂	$[Mn^{2+}][OH^-]^2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
Ni(OH) ₂	$[Ni^{2+}][OH^-]^2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,70
Sb(OH) ₃	$[Sb^{3+}][OH^-]^3$	$4,0 \cdot 10^{-42}$	41,4
Sn(OH) ₂	$[Sn^{2+}][OH^-]^2$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
Zn(OH) ₂	$[Zn^{2+}][OH^-]^2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	16,92
<i>Сульфиды</i>			
Ag ₂ S	$[Ag^+]^2[S^{2-}]$	$2,0 \cdot 10^{-50}$	49,7
Bi ₂ S ₃	$[Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$	$1,0 \cdot 10^{-97}$	97,0
CdS	$[Cd^{2+}][S^{2-}]$	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
α -CoS	$[Co^{2+}][S^{2-}]$	$4,0 \cdot 10^{-21}$	20,40
β -CoS	$[Co^{2+}][S^{2-}]$	$2,0 \cdot 10^{-25}$	24,70
CuS	$[Cu^{2+}][S^{2-}]$	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Cu ₂ S	$[Cu^+]^2[S^{2-}]$	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
FeS	$[Fe^{2+}][S^{2-}]$	$5,0 \cdot 10^{-18}$	17,3
HgS	$[Hg^{2+}][S^{2-}]$	$1,6 \cdot 10^{-52}$	58,1
MnS	$[Mn^{2+}][S^{2-}]$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
α -NiS	$[Ni^{2+}][S^{2-}]$	$3,2 \cdot 10^{-19}$	18,50
β -NiS	$[Ni^{2+}][S^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	24,0
γ -NiS	$[Ni^{2+}][S^{2-}]$	$2,0 \cdot 10^{-26}$	25,70
PbS	$[Pb^{2+}][S^{2-}]$	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
SnS	$[Sn^{2+}][S^{2-}]$	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,6
α -ZnS	$[Zn^{2+}][S^{2-}]$	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
β -ZnS	$[Zn^{2+}][S^{2-}]$	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,6

Продолжение табл. П.8

Электролит	Произведение концентраций ионов	Произведение растворимости ПР	$pPP = -\lg PP$
<i>Фториды</i>			
CaF ₂	$[Ca^{2+}][F^{-}]^2$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
PbF ₂	$[Pb^{2+}][F^{-}]^2$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	7,57
<i>Хлориды</i>			
AgCl	$[Ag^{+}][Cl^{-}]$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Hg ₂ Cl ₂	$[Hg_2^{2+}][Cl^{-}]^2$	$1,30 \cdot 10^{-18}$	17,88
PbCl ₂	$[Pb^{2+}][Cl^{-}]^2$	$1,60 \cdot 10^{-5}$	4,79
<i>Бромиды</i>			
AgBr	$[Ag^{+}][Br^{-}]$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
Hg ₂ Br ₂	$[Hg_2^{2+}][Br^{-}]^2$	$5,8 \cdot 10^{-23}$	22,24
PbBr ₂	$[Pb^{2+}][Br^{-}]^2$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
<i>Йодиды</i>			
AgI	$[Ag^{+}][I^{-}]$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
CuI	$[Cu^{+}][I^{-}]$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
Hg ₂ I ₂	$[Hg_2^{2+}][I^{-}]^2$	$4,5 \cdot 10^{-29}$	28,35
PbI ₂	$[Pb^{2+}][I^{-}]^2$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
<i>Карбонаты</i>			
Ag ₂ CO ₃	$[Ag^{+}]^2[CO_3^{2-}]$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	11,09
BaCO ₃	$[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
CaCO ₃	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CdCO ₃	$[Cd^{2+}][CO_3^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
MgCO ₃	$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,68
PbCO ₃	$[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]$	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,13
SrCO ₃	$[Sr^{2+}][CO_3^{2-}]$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
ZnCO ₃	$[Zn^{2+}][CO_3^{2-}]$	$1,45 \cdot 10^{-11}$	10,84

Продолжение табл. П.8

Электролит	Произведение концентраций ионов	Произведение растворимости ПР	$pPP = -\lg PP$
<i>Оксалаты</i>			
BaC ₂ O ₄	[Ba ²⁺][C ₂ O ₄ ²⁻]	1,1·10 ⁻⁷	6,96
CaC ₂ O ₄	[Ca ²⁺][C ₂ O ₄ ²⁻]	2,3·10 ⁻⁹	8,64
MgC ₂ O ₄	[Mg ²⁺][C ₂ O ₄ ²⁻]	8,5·10 ⁻⁵	4,07
PbC ₂ O ₄	[Pb ²⁺][C ₂ O ₄ ²⁻]	4,8·10 ⁻¹⁰	9,32
SrC ₂ O ₄	[Sr ²⁺][C ₂ O ₄ ²⁻]	1,6·10 ⁻⁷	6,80
ZnC ₂ O ₄	[Zn ²⁺][C ₂ O ₄ ²⁻]	2,75·10 ⁻⁸	7,56
<i>Сульфаты</i>			
Ag ₂ SO ₄	[Ag ⁺] ² [SO ₄ ²⁻]	2,0·10 ⁻⁵	4,7
BaSO ₄	[Ba ²⁺][SO ₄ ²⁻]	1,1·10 ⁻¹⁰	9,96
CaSO ₄	[Ca ²⁺][SO ₄ ²⁻]	2,5·10 ⁻⁵	4,6
Hg ₂ SO ₄	[Hg ₂ ²⁺][SO ₄ ²⁻]	6,8·10 ⁻⁷	6,17
PbSO ₄	[Pb ²⁺][SO ₄ ²⁻]	1,6·10 ⁻⁸	7,20
SrSO ₄	[Sr ²⁺][SO ₄ ²⁻]	3,2·10 ⁻⁷	6,49
<i>Фосфаты</i>			
Ag ₃ PO ₄	[Ag ⁺] ³ [PO ₄ ³⁻]	1,3·10 ⁻²⁰	19,89
CaHPO ₄	[Ca ²⁺][HPO ₄ ²⁻]	2,7·10 ⁻⁷	6,57
Ca ₃ (PO ₄) ₂	[Ca ²⁺] ³ [PO ₄ ³⁻] ²	2,0·10 ⁻²⁹	28,70
MgNH ₄ PO ₄	[Mg ²⁺][NH ₄ ⁺][PO ₄ ³⁻]	2,5·10 ⁻¹³	12,6
Pb ₃ (PO ₄) ₂	[Pb ²⁺] ³ [PO ₄ ³⁻] ²	7,9·10 ⁻⁴³	42,1
<i>Хроматы</i>			
Ag ₂ CrO ₄	[Ag ⁺] ² [CrO ₄ ²⁻]	1,1·10 ⁻¹²	11,95
BaCrO ₄	[Ba ²⁺][CrO ₄ ²⁻]	1,2·10 ⁻¹⁰	9,93
CaCrO ₄	[Ca ²⁺][CrO ₄ ²⁻]	7,1·10 ⁻⁴	3,15
PbCrO ₄	[Pb ²⁺][CrO ₄ ²⁻]	1,8·10 ⁻¹⁴	13,75
SrCrO ₄	[Sr ²⁺][CrO ₄ ²⁻]	3,6·10 ⁻⁵	4,44

Продолжение табл. П.8

Электролит	Произведение концентраций ионов	Произведение растворимости ПР	$p\text{ПР} = -\lg\text{ПР}$
<i>Другие соединения</i>			
Ag_3AsO_3	$[\text{Ag}^+]^3[\text{AsO}_3^{3-}]$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	17,0
Ag_3AsO_4	$[\text{Ag}^+]^3[\text{AsO}_4^{3-}]$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,0
AgBrO_3	$[\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-]$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	4,24
AgCN	$[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Ag}^+]^3[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,0
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Ag}^+]^4[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$	$8,5 \cdot 10^{-45}$	44,07
AgSCN	$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$[\text{K}^+][\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,5

Таблица П.9

Ряд напряжений металлов

Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал E° , В, при $T = 298 \text{ K}$	Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал E° , В, при $T = 298 \text{ K}$
$\text{Li} - e = \text{Li}^+$	-3,01	$\text{Ni} - 2e = \text{Ni}^{2+}$	- 0,25
$\text{Rb} - e = \text{Rb}^+$	-2,92	$\text{Sn} - 2e = \text{Sn}^{2+}$	- 0,14
$\text{Cs} - e = \text{Cs}^+$	-2,92	$\text{Pb} - 2e = \text{Pb}^{2+}$	- 0,13
$\text{K} - e = \text{K}^+$	-2,92	$\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$	0,00
$\text{Ba} - 2e = \text{Ba}^{2+}$	-2,91		
$\text{Ca} - 2e = \text{Ca}^{2+}$	-2,87		
$\text{Na} - e = \text{Na}^+$	-2,71	$\text{Sb} - 3e = \text{Sb}^{3+}$	+0,20
$\text{Mg} - 2e = \text{Mg}^{2+}$	-2,36	$\text{Bi} - 3e = \text{Bi}^{3+}$	+0,21
$\text{Al} - 3e = \text{Al}^{3+}$	-1,66	$\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$	+0,34
$\text{Ti} - 2e = \text{Ti}^{2+}$	-1,66	$\text{Cu} - e = \text{Cu}^+$	+0,52
$\text{Mn} - 2e = \text{Mn}^{2+}$	-1,05	$\text{Ag} - e = \text{Ag}^+$	+0,79
$\text{Cr} - 2e = \text{Cr}^{2+}$	-0,91	$\text{Hg} - 2e = \text{Hg}^{2+}$	+0,85
$\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$	-0,76	$\text{Pt} - 2e = \text{Pt}^{2+}$	+1,19
$\text{Cr} - 3e = \text{Cr}^{3+}$	-0,74	$\text{Pd} - 2e = \text{Pd}^{2+}$	+0,99
$\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{2+}$	-0,44	$\text{Au} - 3e = \text{Au}^{3+}$	+1,50
$\text{Cd} - 2e = \text{Cd}^{2+}$	-0,40	$\text{Au} - e = \text{Au}^+$	+1,69
$\text{Co} - 2e = \text{Co}^{2+}$	-0,28	$\text{Ce} - 2e = \text{Ce}^{2+}$	+2,48

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Окисленная форма	Количество электронов n	Восстановленная форма	Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E° , В
<i>Азот</i>			
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	1	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,83
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	8	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O}^+$	8	$\text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	+0,12
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,25
<i>Алюминий</i>			
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
<i>Бром</i>			
Br_2	2	2Br^-	+1,07
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+$	2	$\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
$\text{HBrO} + \text{H}^+$	2	$\text{Br}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,35
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,60
<i>Висмут</i>			
$\text{NaBiO}_3 + 6\text{H}^+$	2	$\text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
<i>Водород</i>			
2H^+	2	H_2	0,00
$2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
<i>Железо</i>			
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,77
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2	$\text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,88

Окисленная форма	Количество электронов n	Восстановленная форма	Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 , В
<i>Золото</i>			
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	1	$\text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
$[\text{AuCl}_4]^-$	3	$\text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,00
<i>Иод</i>			
I_2	2	2I^-	+0,53
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+$	2	$\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,95
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$\text{HIO} + \text{H}^+$	2	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
<i>Кислород</i>			
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4	4OH^-	+0,40
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,08
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,68
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
H_2O_2	2	2OH^-	+0,88
<i>Кобальт</i>			
$\text{Co}(\text{OH})_3$	1	$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,20
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,10
<i>Марганец</i>			
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	+0,54
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
<i>Медь</i>			
Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,17
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$	1	CuI	+0,88
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^-$	1	CuBr	+0,64
Cu^+	1	Cu	+0,52

Окисленная форма	Количество электронов n	Восстановленная форма	Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 , В
<i>Мышьяк</i>			
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	2	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
$\text{As} + 3\text{H}^+$	3	AsH_3	-0,60
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
<i>Никель</i>			
$\text{Ni}(\text{OH})_3$	1	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,49
$\text{Ni}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	1	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,75
<i>Олово</i>			
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
<i>Ртуть</i>			
2Hg^{2+}	2	$[\text{Hg}_2]^{2+}$	+0,91
2HgCl_2	2	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	+0,62
Hg_2Cl_2	2	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,27
<i>Свинец</i>			
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	2	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
Pb^{4+}	2	Pb^{2+}	+1,69
<i>Селен</i>			
Se	2	Se^{2-}	-0,78
$\text{Se} + 2\text{H}^+$	2	H_2Se	-0,35
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,15
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+$	4	$\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
<i>Сера</i>			
S	2	S^{2-}	-0,51
$\text{S} + 2\text{H}^+$	2	H_2S	+0,17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	2	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,61
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	6	$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,37
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2	2SO_4^{2-}	+2,05
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+$	6	$\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,23

Окисленная форма	Количество электронов n	Восстановленная форма	Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 , В
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	8	$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,15
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
<i>Серебро</i>			
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2	$2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0,34
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	1	$\text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,29
<i>Таллий</i>			
Tl^+	1	Tl	-0,34
Tl^{3+}	2	Tl^+	+1,25
<i>Титан</i>			
$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+$	4	$\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
<i>Углерод</i>			
$2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
2CO_2	2	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0,12
<i>Фосфор</i>			
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+$	5	$\text{P}_{(\text{бел})} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,41
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,27
$\text{P} + 3\text{H}^+$	3	PH_3	+0,06
H_2PO_2^-	1	$\text{P} + 2\text{OH}^-$	-2,05
<i>Фтор</i>			
F_2	2	2F^-	+2,85
<i>Хлор</i>			
Cl_2	2	2Cl^-	+1,36
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,62
$\text{HOCl} + \text{H}^+$	2	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,94
$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+$	5	$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$	8	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$	8	$\text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,51
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+$	2	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36

Продолжение табл. П.10

Окисленная форма	Количество электронов n	Восстановленная форма	Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 , В
$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
		<i>Хром</i>	
Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	-0,41
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,12
<i>Церий</i>			
Ce^{4+}	1	Ce^{3+}	+1,44
<i>Цинк</i>			
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,21
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	2	$\text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия. – М. : Академия, 2001. – 743 с.
2. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие. – М. : КНОРУС, 2014. – 240 с.
3. *Гончаров, Е. Г.* Краткий курс теоретической неорганической химии : учеб. пособие / Е. Г. Гончаров, В. Ю. Кондрашин, А. М. Ховив, Ю. П. Афиногенов. – СПб. : Лань, 2017. – 400 с.
4. *Зайцев, О. С.* Задачи и вопросы по химии. – М. : Химия, 1985. – 301 с.
5. *Карапетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия : учебник / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М. : Химия, 1992. – 592 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Н. М. Барон, А. М. Пономорева, А. А. Равдель [и др.] ; под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономорёвой. – СПб. : Спец. лит., 1999. – 231 с.
7. *Петров, М. М.* Неорганическая химия / М. М. Петров, Л. А. Михилев, Ю. Н. Кукушкин ; под ред. Ю. Н. Кукушкина. – Л. : Химия, 1981. – 544 с.
8. *Слесарев, В. И.* Химия. Основы химии живого : учебник. – СПб. : Химиздат, 2001. – 783 с.
9. *Угай, Я. А.* Общая и неорганическая химия. – М. : Высш. шк., 2007. – 527 с.
10. *Хаускрофт, К.* Современный курс общей химии : в 12 т. / К. Хадскрофт, Э. Констебл. – М. : Мир, 2002. – Т. 1. – 540 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Формы существования и движения материи.	
Предмет химии.....	4
2. Основные понятия и законы химии.....	7
2.1. Атомно-молекулярное учение. Атом, молекула, Элемент. Аллотропия.	
Смеси и химические соединения.....	7
2.2. Атомная масса. Молекулярная масса. Моль. Молярная масса. Число Авогадро.....	10
2.3. Основные законы химии.....	12
Контрольные вопросы и упражнения.....	22
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	24
1.1. Строение атома.....	24
1.1.1. Планетарная модель атома. Ядро атома. Изотопы и изобары.....	24
1.1.2. Теория атома водорода по Бору.....	26
1.1.3. Понятие о квантовой механике. Корпускулярно-волновой дуализм.....	32
1.1.4. Уравнение Шрёдингера.....	37
1.1.5. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода.....	40
1.1.6. Квантовые числа.....	42
1.1.7. Пространственные и энергетические характеристики электронов в атоме.....	47
1.1.8. Многоэлектронные атомы.....	50
1.2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.....	58
1.3. Периодичность свойств химических элементов.....	63
1.3.1. Радиусы атомов.....	64

1.3.2. Энергия ионизации.....	66
1.3.3. Энергия сродства к электрону.....	72
1.4. Значение периодического закона Д. И. Менделеева.....	73
Контрольные вопросы и упражнения.....	74
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	77
2.1. Модель возникновения химической связи.....	77
2.2. Электронные структуры возбуждённых атомов.....	79
2.3. Метод валентных связей. Основные параметры химической связи.....	82
2.3.1. Энергия, длина и кратность связи.....	83
2.3.2. Полярность химической связи.....	88
2.3.3. Обменный и донорно-акцепторный механизм образования связи. Максимальная валентность.....	91
2.3.4. Направленность связей и гибридизация атомных орбиталей.....	97
2.3.5. Молекулы с кратными связями. Нелокализованная π -связь.....	104
2.3.6. Основные характеристики молекул.....	106
2.4. Метод молекулярных орбиталей.....	110
2.4.1. Сущность метода.....	110
2.4.2 Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали.....	113
2.4.3. Двухатомные гомоядерные молекулы I периода.....	114
2.4.4. Двухатомные молекулы II периода.....	116
2.4.5. Магнитные свойства и окраска молекул.....	118
2.5. Ионная связь.....	119
2.5.1. Природа ионной связи.....	119
2.5.2. Структура ионных соединений. Энергия кристаллической решетки.....	122
2.5.3. Поляризация ионов. Влияние поляризации на физико-химические свойства веществ.....	125

2.6. Металлическая связь. Химическая связь в твердых неорганических веществах.....	127
2.7. Агрегатные состояния.....	129
2.8. Силы межмолекулярного взаимодействия.....	131
2.9. Водородная связь.....	134
2.10. Твердое состояние вещества.....	137
Контрольные вопросы и упражнения.....	140
ГЛАВА 3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	142
3.1. Элементы химической термодинамики. Основные понятия.....	142
3.2. Функции состояния системы. Первое начало термодинамики.....	143
3.3. Основы термохимии. Термохимические уравнения. Закон Гесса.....	145
3.4. Энтропия. Второе начало термодинамики.....	150
3.5. Необратимые и обратимые процессы.....	154
3.6. Критерий направления процесса. Энергия Гиббса... ..	156
Контрольные вопросы и упражнения.....	160
ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....	163
4.1. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.....	163
4.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.....	165
4.3. Зависимость скорости реакции от температуры.....	168
4.4. Влияние катализатора.....	173
4.5. Константа химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.....	176
Контрольные вопросы и упражнения.....	181
ГЛАВА 5. РАСТВОРЫ.....	183
5.1. Дисперсные системы.....	183
5.2. Истинные растворы. Физическая и сольватная теории растворов.....	184

5.3. Образование растворов. Растворимость. Термодинамика растворения.....	190
5.4. Растворы неэлектролитов.....	197
5.4.1. Диффузия и осмос. Осмотическое давление растворов.....	198
5.4.2. Понижение давления пара растворов. Закон Рауля.....	202
5.4.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов.....	204
Контрольные вопросы и упражнения.....	210
ГЛАВА 6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	212
6.1. Особенности применения законов Вант-Гоффа и Рауля к растворам электролитов. Степень диссоциации.....	212
6.2. Теория электролитической диссоциации.....	216
6.2.1. Характер диссоциации электролитов.....	220
6.2.2. Слабые электролиты. Закон разбавления. Ступенчатая диссоциация.....	223
6.2.3. Состояние сильных электролитов в растворе.....	232
6.2.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Индикаторы.....	238
6.2.5. Произведение растворимости.....	241
6.2.6. Ионные реакции и гидролиз солей.....	246
6.2.7. Буферные растворы.....	263
6.3. Теории кислот и оснований.....	266
6.3.1. Протонная теория.....	267
6.3.2. Электронная теория.....	271
6.3.3. Теория сольвосистем.....	272
Контрольные вопросы и упражнения.....	272
ГЛАВА 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	275
7.1. Степени окисления атомов в простых и сложных веществах.....	276

7.2. Окислительно-восстановительные свойства атомов элементов и Периодическая система Д. И. Менделеева.....	278
7.3. Типичные окислители и восстановители.....	280
7.4. Типы окислительно-восстановительных реакций.....	285
7.5. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	286
7.6. Электрохимические процессы.....	293
7.6.1. Окислительно-восстановительные потенциалы. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций. Уравнение Нернста.....	293
7.6.2. Возникновение разности потенциалов на поверхностях раздела фаз «металл – вода», «металл – раствор».....	297
7.6.3. Водородный электрод. Электродный потенциал. Стандартные электродные потенциалы металлов.....	299
7.6.4. Ряд напряжений металлов.....	300
7.6.5. Гальванические элементы.....	302
7.6.6. Электролиз. Законы электролиза.....	306
7.6.7. Аккумуляторы. Химические источники тока.....	313
7.6.8. Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии.....	314
Контрольные вопросы и упражнения.....	322
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	325
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	343

Вадим Васильевич КИРИЛЛОВ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

У ч е б н и к

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 21.11.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 ¹/₃₂.
Печать офсетная. Усл. п. л. 18,48. Тираж 100 экз.

Заказ № 033-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.