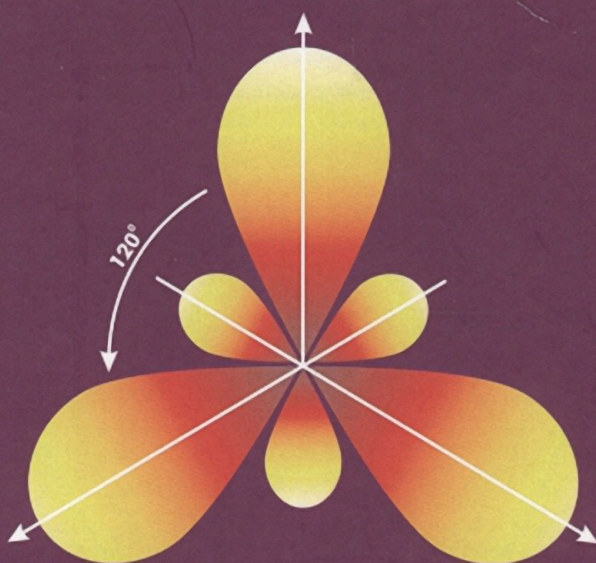


В. В. ЕГОРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



В. В. ЕГОРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КРАТКИЙ КУРС
ДЛЯ СТУДЕНТОВ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ
ВУЗОВ

УЧЕБНИК

Издание второе, стереотипное



Санкт-Петербург • Москва • Краснодар
2017

Егоров В. В.

Е 30 Теоретические основы неорганической химии. Краткий курс для студентов сельскохозяйственных вузов: Учебник. — 2-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2017. — 192 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-0593-0

Настоящий учебник является первым томом курса неорганической химии. Подготовлен в рамках образовательного стандарта для сельскохозяйственных, в частности ветеринарных вузов, в соответствии с типовыми учебными программами по курсу неорганической химии. Весь фактический материал изложен с учетом данных смежных дисциплин, главным образом, биологического профиля.

Настоящий учебник можно рекомендовать в качестве учебного пособия для студентов биологических специальностей других вузов, а также студентам-технологам.

ББК 24.1

Рецензенты:

Н. Л. ЕРЕМЕЕВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова;

В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ — доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ;

С. Ю. ЗАЙЦЕВ — доктор химических наук, зав. кафедрой химии им. профессоров С. И. Афонского, А. Г. Малахова МГАВМиБ им. К. И. Скрябина.

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Обложка
С. ШАПИРО, А. ЛАПШИН

© Издательство «Лань», 2017
© В. В. Егоров, 2017
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу учебника положены понятия, концепции и фундаментальные законы химии, определяемые программой данной дисциплины для сельскохозяйственных вузов. Они необходимы студентам, в частности агрономического и ветеринарного профиля, для освоения химии вообще и ее конкретных направлений в частности (неорганическая химия, физическая и коллоидная химия, органическая химия и др.). Учебник предполагает знание основ химии на уровне средней школы, поэтому в него не включены некоторые простейшие разделы школьного курса (типы химических реакций, основные классы неорганических соединений). Главное внимание уделено теоретическим основам химии и их практическому использованию. Дополнительно представлено более углубленное рассмотрение отдельных положений. Новым по сравнению с традиционными курсами является представление о растворимости электролитов в воде, ее связи с размерами образующих их ионов.

Автор выражает благодарность всем своим коллегам — сотрудникам кафедры неорганической и аналитической химии МГАВМиБ им. К. И. Скрябина за ценные замечания и помощь при оформлении данного учебника.

КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

История развития химии насчитывает не одно столетие и даже тысячелетие. Еще древний человек в своей практике использовал и простые вещества (медь, золото, серебро, ртуть, железо и др.), и сложные соединения. Как наука химия зародилась в древнем Египте, где были развиты такие отрасли промышленности, как металлургия, производство стекла, керамика, крашение тканей и др. Изучением химических соединений и процессов занимались жрецы, скрывая свои достижения в области «божественной науки». Далее через Византию и арабские страны химия попадает в Европу, получив приставку «ал» и название «алхимия», что по-арабски означает «химия».

Античным ученым кроме отдельных простых и сложных веществ (кислоты, щелочи, соли) были известны и некоторые химические и физико-химические процессы: обжиг, плавление, возгонка, растворение, перегонка, декантация и др. В античные времена появляются и первые философские представления о природе окружающего мира, его составных элементах и процессах, протекающих в нем.

Эмпедокл (490–430 гг. до н. э.) одним из первых высказал положение о том, что вещество не может быть превращено в ничто и, наоборот, из ничего нельзя получить что-либо. Это положение явилось прообразом известного закона сохранения массы и энергии.

Работы Левкиппа (около 500 г. до н. э.) и Демокрита (460–370 гг. до н. э.) содержат понятия об элементарных частицах, образующих все вещества, т. е. атомах. Эти представления позднее поддерживали Эпикур (341–271 гг. до н. э.) и Тит Лукреций Кар (85–55 гг. до н. э.). Он и другие последователи атомистической теории называли себя эпикурейцами.

Вместе с тем в это время появляются и заблуждения о едином источнике происхождения всех веществ. Полагали, что это могла быть вода (Фалес, 625–550 гг. до н. э.), воздух (Анаксимен, 588–524 гг. до н. э.), земля (Ксенофонт, 565–473 гг. до н. э.), огонь (Гераклит, 540–475 гг. до н. э.).

В свою очередь Аристотель (384–322 гг. до н. э.), выдвинувший тезис о божественном происхождении мира и его недоступности

для понимания человека и предположил, что все вещества состоят из указанных четырех «стихий»: огня, воды, земли и воздуха. Эти взгляды доминировали у многих средневековых ученых-алхимиков. И только почти два столетия спустя философы Декарт (1596–1650) и Гассенди (1592–1655) вернули науке учение Эпикура и атомистическую теорию.

В средние века атомистической теории придерживался Роберт Бойль (1627–1691). Он же ввел понятие о простых веществах — простых телах, названных им элементами. Однако только в результате работ Дальтона (1766–1844), открывшего закон кратных отношений, атомистическая теория прочно вошла в химию.

Нельзя не отметить выдающихся реформаторов алхимии Парацельса (1493–1541) и Агриколу (1494–1555). Парацельс считал, что химикам следует прекратить поиски методов создания серебра, золота с помощью «философского камня», а готовить лекарства, чем и занимался на протяжении своей жизни. Агрикола был автором первого труда по металлургии и горному делу, поскольку к этому времени был накоплен значительный материал в области способов получения многих металлов и их соединений, в первую очередь оксидов и солей.

Вместе с тем определенным шагом назад явилась предложенная в этот период теория флогистона (Шталь, 1659–1734). С одной стороны она позволила окончательно освободиться от взглядов Аристотеля на божественный порядок в мире, но вместе с тем побудила химиков в течение почти полувека искать некую невесомую жидкость в составе любых веществ, в частности в металлах, которая присоединяется к ним при нагревании (Бойль).

Однако это сыграло и положительную роль, поскольку именно эти поиски привели к разработке способов очистки веществ и определению количественных соотношений, например, между металлом и его оксидом. Ученые научились выделять из смесей и определять такие вещества, как водород (Кавендиш, 1731–1810), кислород (Пристлей, 1733–1804), азот (Резерфорд, 1731–1807) и многие другие.

Получение из сложных ряда простых веществ, например, кислорода и азота (Шееле, 1742–1786), также явилось результатом работ средневековых ученых. Ими же были созданы и новые методы исследования. В частности, Торричелли (1608–1647) разработал метод взвешивания воздуха.

Ломоносову (1711–1765) и Лавуазье (1743–1794) удалось доказать несостоятельность теории флогистона и объяснить процессы окисления металлов при нагревании на воздухе и процессы горения многих веществ участием кислорода (Лавуазье). Им же принадлежит честь открытия закона сохранения веса (массы) вещества. Приоритет несомненно принадлежит Ломоносову, сформулировавшему этот закон задолго до Лавуазье. Однако Лавуазье, который ввел в химию количественный

метод изучения веществ, удалось доказать сохранение массы каждого элемента в процессе реакции. Это позволяло производить соответствующие расчеты и алгебраически записывать уравнения реакций. Лавуазье и Берцелиус (предложил записывать атомы в виде известных нам символов) фактически создали тот химический «язык», которым мы пользуемся сегодня.

Пруст (1755–1826) сформулировал и обосновал закон постоянства состава химического соединения, в то время, как Бертолле (1748–1822) считал его переменным, что, как известно, является частным случаем в химии. Этот закон позволил Дальтону изучить и систематизировать весовые соотношения, в которых соединяются между собой простые вещества, и в результате ввести представление о соединительных весах (эквивалентах).

Лаплас (1749–1826) первым начал систематическое измерение тепловой энергии, выделяющейся в процессе реакции, а Майер (1814–1878) и Джоуль (1818–1889) убедительно показали, что теплота и работа связаны между собой. Майер доказал также применимость первого начала термодинамики (закона сохранения энергии) для процессов, протекающих в организме.

Газовые законы Бойля, Мариотта, Шарля и Гей-Люссака позволили Авогадро (1776–1856) предложить как гипотезу свой закон (закон Авогадро), независимо сформулированный Ампером (1775–1836). Эта гипотеза ввела в науку представление о молекулах, которое было официально принято на первом международном съезде химиков в 1860 г.

Бурное развитие физики и химии в конце XIX — начале XX в. привело к ряду важнейших открытий, которые заложили прочный фундамент в основу современной науки. Обнаруженные Круксом (1832–1919) катодные лучи (поток электронов); рентгеновское излучение (Рентген, 1845–1923) и явление радиоактивности, открытое и исследованное супругами П. Кюри (1859–1906) и М. Складовской-Кюри (1867–1934), позволили Резерфорду (открыл в 1899 г. α - и β -лучи) и позднее Бору (1885–1962) предложить модели атома, а последнему объяснить происхождение атомных спектров. Нильс Бор получил за свои работы Нобелевскую премию.

Теории растворов Вант-Гоффа (1852–1911) и Рауля (1830–1901), а также теория электролитической диссоциации, предложенная Аррениусом (1859–1927), не претерпели существенных изменений и поныне. Последний сыграл также важную роль в создании химической кинетики.

Берцелиус (1779–1848) и Деви (1778–1829) открыли явление электролиза, которое количественно исследовал Фарадей (1791–1867), фактически доказавший существование в растворе (расплаве) заряженных частиц — ионов. Впоследствии Оствальд (1853–1932) и Нернст (1864–1941) заложили основы учения о электропроводности электролитов.

Огромное значение для развития химии имели работы российских ученых. Г. И. Гесс (1802–1850) в 1840 г. сформулировал основной закон термохимии, Д. И. Менделеев (1834–1907) в 1869 г. открыл периодический закон и создал периодическую систему элементов, М. М. Цвет (1872–1919) заложил основы хроматографического анализа. Имена Н. Н. Бекетова, Д. П. Коновалова, А. М. Бутлерова, И. А. Каблукова, Н. Д. Зелинского, В. В. Марковникова, Н. А. Меншуткина, Н. А. Шилова, Н. С. Курнакова, Н. Н. Зинина, С. В. Лебедева, М. Г. Кучерова и многих других российских ученых-химиков вписаны золотыми буквами в скрижали науки.

Говоря о современном этапе в химии, нельзя не отметить работы лауреата Нобелевской премии американского физико-химика И. Ленгмюра (1881–1957) по изучению поверхностных явлений, а также труды российских академиков К. А. Тимирязева (1843–1920) в области фотохимии, А. Н. Фрумкина (1895–1976) в области электрохимической кинетики, Н. Н. Семенова (1896–1986) в области теории горения и цепных реакций и ряда других.

Медицинское направление в химии, основоположником которого считается Парацельс (1493–1541), получило развитие в работах Шееле (1742–1786), выделившего ряд органических кислот, и Пастера (1822–1895), создавшего способ стерилизации и усовершенствовавшего процессы брожения. М. И. Сеченов (1829–1905), применив методы физической химии к биологическим процессам, объяснил перенос углекислого газа в организме. Фактически он явился создателем физико-химической медицины.

Лауреатами Нобелевской премии стали Эрлих (1854–1915) за работы в области химиотерапии и Полинг (род. 1901) за исследования полипептидов. Полинг разработал способы получения витаминов, а также предложил теорию гибридизации электронных орбиталей атомов при образовании молекул. Ряд биохимиков вложили весомый вклад в расшифровку структуры ДНК (Уотсон, род. 1928; Крик, род. 1916), а Ф. Сенгер (род. 1918) дважды был удостоен Нобелевской премии за работы по определению строения генов-носителей наследственной информации и структуры некоторых белков.

Сегодня биологическое направление в химии является одним из приоритетных, и не только в связи с отмеченными работами, но и вследствие того, что химия, ее результаты могут нанести и уже наносят серьезный урон природе и человеку. Это отходы и выбросы промышленных предприятий, а также некоторые продукты низкой степени очистки. Все это плюс наличие «химических» взаимодействий в окружающей природе привело к созданию экологической химии как самостоятельной науки. Основоположником экологического направления в науке явился российский академик В. И. Вернадский (1863–1945).

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

1.1. МЕСТО ХИМИИ СРЕДИ ДРУГИХ НАУК

Химия относится к естественным наукам, изучающим окружающий нас материальный мир, его явления и законы.

Основным законом природы является закон вечности материи и ее движения. Отдельные формы движения материи изучаются отдельными науками. Место химии, имеющей дело главным образом с молекулярным (и атомным) уровнем организации материи, между физикой элементарных частиц (субатомный уровень) и биологией (надмолекулярный уровень).

Химия — наука о веществах, их составе, строении, свойствах и превращениях, связанных с изменением состава, строения и свойств образующих их частиц.

Великий русский ученый М. В. Ломоносов сказал: «Широко простирает химия руки свои в дела человеческие». Действительно, практически нет ни одной технической дисциплины, которая могла бы обойтись без знаний химии. Даже такие современные и далекие, казалось бы, от химии науки, как электроника, информатика, сегодня получили новый импульс в своем развитии, заключив «союз» с химией (запись информации на молекулярном уровне, разработка биокомпьютеров и др.). Что тогда говорить о фундаментальных дисциплинах: физике, биологии и др., где давно существуют самостоятельные разделы, пограничные с химией (химическая физика, биохимия, геохимия и пр.).

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Представление об атомах, как конструктивных элементах вещественного мира, зародилось еще в древней Греции (Левкипп, Демокрит, IV–III вв. до н. э.). Но только в конце XVIII — начале XIX в. было создано атомно-молекулярное учение. Важнейший вклад в обобщение накопленного материала был сделан М. В. Ломоносовым.

Атомно-молекулярное учение включает в себя следующие основные положения.

1. Все вещества не являются сплошными, а состоят из частиц (молекул, атомов, ионов).

2. Молекулы состоят из атомов (элементов).

3. Различия между веществами определяются различиями образующих их частиц, которые отличаются друг от друга составом, строением и свойствами.

4. Все частицы находятся в постоянном движении, скорость которого увеличивается при нагревании.

Атом — наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств. Это электронейтральная микросистема, поведение которой подчиняется законам квантовой механики.

Химический элемент — вид атомов, имеющих одинаковый положительный заряд ядра и характеризующихся определенной совокупностью свойств.

Изотопы — атомы одного элемента, различающиеся массой (количеством нейтронов в ядре).

Любой химический элемент в природе представлен определенным изотопным составом, поэтому его масса рассчитывается как некоторая средняя величина из масс изотопов с учетом их содержания в природе.

Молекула — наименьшая частица вещества, являющаяся носителем его свойств и способная к самостоятельному существованию.

Простое вещество — вещество, молекулы которого состоят только из атомов одного элемента.

Аллотропия — способность элемента образовывать простые вещества, имеющие различный состав, строение и свойства.

Разновидности аллотропных модификаций определяются:

- различным числом атомов элемента в составе молекулы простого вещества, например, кислород (O_2) и озон (O_3).
- различиями в строении кристаллической решетки простого вещества, например, соединения углерода: графит (плоская, или двумерная, решетка) и алмаз (объемная, или трехмерная решетка).

Сложное вещество — вещество, молекулы которого состоят из атомов разных элементов.

Сложные вещества, состоящие только из двух элементов, называются бинарными, например:

- оксиды: CO , CO_2 , CaO , Na_2O , FeO , Fe_2O_3 ;
- галогениды: $NaCl$, CaF_2 , $FeBr_3$;
- сульфиды: ZnS , Na_2S , CS_2 ;
- гидриды: CaH_2 , LiH , $NaNH$;
- нитриды: Li_3N , Ca_3N_2 , AlN ;
- фосфиды: Li_3P , Mg_3P_2 , AlP ;
- карбиды: Be_2C , Al_4C_3 , Ag_2C_2 ;
- силициды: Ca_2Si , Na_4Si .

Сложные соединения, состоящие более чем из двух элементов, относятся к основным классам неорганических соединений. Это гидроксиды (кислоты и основания) и соли, в том числе комплексные соединения. Они рассматриваются в главах «Электролиты» и «Комплексные соединения».

Атомы и молекулы имеют абсолютную массу, например, масса атома C^{12} равна $2 \cdot 10^{-26}$ кг.

Такими величинами пользоваться на практике неудобно, поэтому в химии принята относительная шкала масс.

Атомная единица массы (а. е. м.) равна $1/12$ массы изотопа C^{12} .

Относительная атомная масса (A_r — безразмерная величина) равна отношению средней массы атома к а. е. м.

Относительная молекулярная масса (M_r — безразмерная величина) равна отношению средней массы молекулы к а. е. м.

Моль (ν — «ню») — количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (атомов, молекул или ионов), сколько атомов содержится в 12 г изотопа C^{12} .

Число Авогадро — число частиц (атомов, молекул, ионов и др.), содержащееся в 1 моле любого вещества.

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Более точные значения некоторых фундаментальных констант приведены в таблице 1 Приложения.

Молярная масса вещества (M) — это масса 1 моля вещества. Она рассчитывается как отношение массы вещества к его количеству:

$$M = m/\nu \text{ (г/моль)}. \quad (1)$$

Молярная масса численно равна A_r (для атомов) или M_r (для молекул).

Из уравнения 1 можно определить количество вещества, если известны его масса и молярная масса:

$$\nu = m/M \text{ (моль)}. \quad (2)$$

Молярный объем (V_M , для газов) — объем одного моля вещества. Рассчитывается как отношение объема газа к его количеству:

$$V_M = V/\nu \text{ (л/моль)}. \quad (3)$$

Объем 1 моля любого газа при нормальных условиях ($P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм. рт. ст.} = 101,3 \text{ кПа}$; $T = 273^\circ\text{K} = 0^\circ\text{C}$) равен 22,4 л.

$$V_{0M} = V_0/\nu = 22,4 \text{ (л/моль)}. \quad (4)$$

Плотность вещества равна отношению его массы к объему.

$$\rho = m/V \text{ (г/мл)}. \quad (5)$$

1.3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ*

1. Закон сохранения массы и энергии. Это объединенный закон. В него входят два закона.

Закон сохранения массы:

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе продуктов реакции.

* Периодический закон см. в главе 3.

Этот закон был открыт М. В. Ломоносовым 1748 г. и дополнен А. Л. Лавуазье в 1789 г.

В процессе реакции сохраняется масса каждого элемента.

Этот закон позволяет составлять уравнения химических реакций и осуществлять расчеты на их основе. Он не является абсолютным (см. ниже). Абсолютным является закон сохранения энергии.

Закон сохранения энергии:

Энергия не возникает из ничего и не исчезает, а только переходит из одного вида в другой.

Этот закон — результат работ А. Эйнштейна. Он установил связь между энергией и массой вещества (1905 г.):

$$E = mc^2, \quad (6)$$

где c — скорость света в вакууме, равная $\sim 300\,000$ км/с.

Поскольку в результате химической реакции выделяется или поглощается энергия, то, в соответствии с уравнением Эйнштейна, изменяется и масса веществ. Однако это изменение столь мало, что на практике не учитывается (так называемый дефект массы).

ПРИМЕР.

Образование одного моля хлороводорода из простых веществ сопровождается тепловым эффектом 92,3 кДж/моль, что соответствует потере массы вещества («дефект массы») около 10^{-9} г.

Следующие законы справедливы только для соединений с постоянным составом молекул — дальтонидов. Они отличаются от соединений, имеющих переменный состав молекул — бертоллидов.

ПРИМЕР.

В сплавах металлов содержатся соединения типа M_mM_n , где m и n — переменные.

2. Закон постоянства состава (Ж. Л. Пруст, 1801).

Соотношение между массами химических элементов, входящих в состав данного соединения, есть величина постоянная, не зависящая от способа его получения.

3. Закон кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803).

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся на определенную массу другого, относятся друг к другу как небольшие целые числа.

ПРИМЕР.

В оксиде углерода (II) CO: $M(C)/M(O) = 12/16 = 3/4$, в оксиде углерода (IV) CO₂: $M(C)/M(2O) = 12/32 = 3/8$. Следовательно, массы углерода, приходящиеся на определенную массу кислорода, в этих соединениях относятся, как:

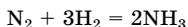
$$\frac{3}{4} \div \frac{3}{8} = 2 \div 1.$$

4. Закон простых объемных отношений (Ж. Л. Гей-Люссак, 1808).

Объемы вступивших в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образовавшихся газов как небольшие целые числа.

ПРИМЕР.

В реакции образования аммиака в соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции:



получаем, что

$$V(N_2) : V(H_2) : V(NH_3) = 1 : 3 : 2.$$

5. Закон Авогадро (1811).

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

Этот закон вытекает из анализа уравнения состояния идеального газа Клапейрона–Менделеева (см. уравнение 19):

$$pV = \nu RT.$$

Это уравнение можно записать для двух газов:

$$p_1 V_1 = \nu_1 R T_1;$$

$$p_2 V_2 = \nu_2 R T_2.$$

При равенстве $p_1 = p_2$, $T_1 = T_2$ и $V_1 = V_2$ будут равны и количества веществ газов: $\nu_1 = \nu_2$ или, с учетом числа Авогадро:

$$\nu_1 \cdot N_A = \nu_2 \cdot N_A,$$

т. е. будет равно и число молекул этих газов.

Закон Авогадро имеет следствия:

1. *Одинаковое число молекул любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объем.*

2. *Массы газов, взятых в одинаковых объемах при одинаковых условиях (p , T), относятся друг к другу как их молярные массы:*

$$m_1/m_2 = M_1/M_2. \quad (7)$$

Это следствие вытекает из равенства количеств веществ этих газов (см. выше): $v_1 = v_2$.

Подставляя вместо количества вещества отношение его массы к молярной массе (уравнение 2) получим:

$$m_1/M_1 = m_2/M_2$$

или

$$m_1/m_2 = M_1/M_2.$$

Второе следствие позволяет вывести уравнение для определения молярной массы неизвестного газа по известной величине относительной плотности этого газа по другому известному газу.

После подстановки в числитель и знаменатель левой части уравнения 7 объемов первого и второго газов, которые равны, получаем:

$$m_1 \cdot V_2/m_2 \cdot V_1 = M_1/M_2.$$

Отношение массы вещества к его объему заменяем на плотность (см. уравнение 5):

$$\rho_1/\rho_2 = M_1/M_2$$

и получаем уравнение для расчета молекулярной массы первого газа по второму:

$$M_1 = (\rho_1/\rho_2)M_2 = D_{1/2}M_2 \quad (8)$$

Или в общем виде:

$$M = D_r M_r, \quad (9)$$

где D_r — относительная плотность первого газа по второму.

Если известна плотность данного газа по водороду, то используют уравнение:

$$M = 2D_{\text{H}_2}. \quad (10)$$

Если известна плотность газа по воздуху, то используют уравнение:

$$M = 29D_{\text{возд.}} \quad (11)$$

1.4. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ОТНОШЕНИЙ

Из законов кратных отношений и простых объемных отношений с учетом постоянства состава вещества следует, что химические соединения вступают в реакции между собой в определенном количественном соотношении. Следовательно, для простоты расчетов можно принять определенное вещество, его количество или его часть за единицу (эквивалент) и через нее выражать количества других веществ. В качестве такой единицы был принят один атом водорода (или один электрон).

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая может присоединять, высвобождать или быть эквивалентной одному атому водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

В химических соединениях эквивалент вещества (фактор эквивалентности) рассчитывается по формуле:

$$f = 1/Z. \quad (12)$$

Здесь Z равно:

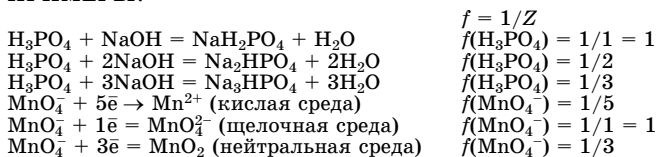
- 1) числу атомов водорода в бинарном водородсодержащем соединении; числу кислотных протонов в молекуле кислоты;
- 2) степени окисления атома металла в молекуле основания;
- 3) числу ионов металла, умноженному на степень их окисления, в молекуле соли;
- 4) числу атомов элемента, умноженному на степень его окисления, в молекуле оксида.

ПРИМЕРЫ.

		$f = 1/Z$	
LiH	$1/1 = 1$	Ca(OH) ₂	$1/2$
HCl	$1/1 = 1$	Fe ₃ (PO ₄) ₂	$1/(2 \cdot 3) = 1/6$
H ₂ SO ₄	$1/2$	SO ₂	$1/(1 \cdot 4) = 1/4$

В химических реакциях эквивалент показывает, какая часть атома, молекулы или иона эквивалентна 1 иону водорода (в кислотно-основных реакциях) или одному электрону (в окислительно-восстановительных реакциях). Эквивалент данного соединения зависит от конкретной реакции, в которой оно участвует.

ПРИМЕРЫ.



Молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) — это масса 1 моля эквивалентов вещества.

Она рассчитывается по формуле:

$$M(1/z) = M_x \cdot f_x = M \cdot (1/z) \text{ (г/моль-экв.)}. \quad (13)$$

Количество вещества эквивалента любого соединения $\nu(1/z)$ рассчитывается делением массы вещества на молярную массу его эквивалента:

$$\nu(1/z) = m/M \cdot (1/z) = \nu z. \quad (14)$$

Эквивалентный объем (для газообразных веществ) — это объем 1 моля эквивалентов вещества.

Он рассчитывается по формуле:

$$V(1/z) = V \cdot f = V \cdot 1/z. \quad (15)$$

ПРИМЕР.

Эквивалентный объем водорода при нормальных условиях равен:

$$V_0(1/z \text{ H}_2) = \frac{V_{0M}}{z} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л.}$$

В 1800 г. немецкий химик И. В. Рихтер ввел **закон эквивалентных отношений**.

Массы веществ, реагирующих без остатка, относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

$$m_1/m_2 = M(1/z)_1/M(1/z)_2. \quad (16)$$

Отсюда следует, что если известны массы взаимодействующих веществ и молярная масса эквивалента одного

из них, то можно определить молярную массу эквивалента другого по формуле:

$$M(1/z)_1 = M(1/z)_2 \cdot m_1/m_2.$$

Следствие из этого закона:

Количества веществ эквивалентов всех участников реакции равны.

Из уравнения 16 следует:

$$m_1/M(1/z)_1 = m_2/M(1/z)_2.$$

Отсюда с учетом уравнения 14 получаем искомое следствие:

$$\nu(1/z)_1 = \nu(1/z)_2. \quad (17)$$

1.5. ОСНОВНЫЕ ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Закон Бойля-Мариотта.

При постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально его объему.

При $T = \text{const}$

$$p_1/p_2 = V_1/V_2$$

или

$$(pV)_T = \text{const.}$$

Закон Гей-Люссака. При постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре.

При $p = \text{const}$

$$V_1/V_2 = T_1/T_2$$

или

$$(V/T)_p = \text{const.}$$

Закон Шарля. При постоянном объеме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре.

При $V = \text{const}$

$$p_1/p_2 = T_1/T_2$$

или

$$(p/T)_V = \text{const.}$$

Из приведенных уравнений можно вывести объединенный газовый закон:

$$pV/T = \text{const.} \quad (18)$$

Полученная константа называется *газовой постоянной*:

$$R = 8,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = 62,36 \text{ л}\cdot\text{мм. рт. ст./моль}\cdot\text{К}.$$

С учетом газовой постоянной получаем **уравнение Клапейрона-Менделеева**:

$$pV = \nu RT, \quad (19)$$

где ν — количество вещества (моль).

ГЛАВА 2

СТРОЕНИЕ АТОМА

2.1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ АТОМ

В составе атома находятся следующие частицы.

Электрон — элементарная частица массой $9,1 \cdot 10^{-28}$ г ($\approx 1/2000$ а. е. м.), имеющая отрицательный заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Электрон был открыт в 1897 г. английским физиком Дж. Дж. Томсоном.

Протон — элементарная частица в составе атомного ядра массой $1,67 \cdot 10^{-24}$ г (≈ 1 а. е. м.), имеющая положительный заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Его существование вытекало из работ Беккереля, открывшего радиоактивность. Протон был открыт в 1920 г. английским физиком Э. Резерфордом.

Нейтрон — элементарная частица в составе атомного ядра массой $1,67 \cdot 10^{-24}$ г (≈ 1 а. е. м.). Не заряжена. Нейтрон был открыт в 1932 г. английским физиком Дж. Чедвиком.

2.2. МОДЕЛИ АТОМА Э. РЕЗЕРФОРДА и Н. БОРА

Опыт Э. Резерфорда — рассеивание потока α -частиц (ядра гелия) при прохождении через золотую фольгу, — доказавший существование ядра в атоме, позволил ему предложить свою модель атома.

Модель атома Э. Резерфорда (1911).

1. Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной оболочки, образованной вращающимися вокруг ядра электронами.

2. Ядро имеет малый размер и содержит основную массу атома.

3. Число электронов в атоме равно положительному заряду ядра атома.

Диаметр электронной оболочки — около 10^{-8} см. Диаметр ядра — около 10^{-12-13} см. Атом электронейтрален: суммарный заряд электронов в атоме равен заряду его ядра (числу протонов в ядре).

Заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе (Правило Г. Мозли).

Эта модель позволила объяснить многие свойства. Вместе с тем она имела и ряд противоречий. Они состоят в следующем.

1. Движущийся электрон должен потерять свою энергию и упасть на ядро, т. е. атом должен быть неустойчив. На самом деле он устойчив.

2. Движущийся электрон, непрерывно теряющий свою энергию в процессе движения, должен давать сплошные спектры излучения. На самом деле спектры являются линейчатыми или дискретными, т. е. состоят из отдельных полос.

Таким образом модель Резерфорда оказалась во многом не соответствующей действительности. При всем этом она положена в основу современной модели атома.

Некоторые противоречия этой модели были сняты в атомной модели Н. Бора. Она базировалась на квантовой теории света, предложенной М. Планком в 1890 г., и на законах классической механики.

Постулат М. Планка.

Лучистая энергия испускается и поглощается телами дискретно, т. е. отдельными порциями — квантами.

Принцип А. Эйнштейна (1905).

Световая электромагнитная (лучистая) энергия существует только в форме квантов (фотонов).

В последующие годы физиками было установлено следующее: *фотон света обладает двойственной, корпускулярно-волновой природой.* Это означает, что он является частицей (корпускулой), так как производит давление, не способен дробиться, может выбить электрон из атома элемента.

В то же время он является волной, на что указывает волновой характер распространения света и его волновые

свойства: *интерференция* и *дифракция*. Фотон не имеет точного положения в пространстве.

Двойственная корпускулярно-волновая природа излучения описывается следующими уравнениями:

1. Энергия фотона как *частицы* связана с его массой (m) уравнением Эйнштейна:

$$E = mc^2. \quad (20)$$

Энергия фотона света как волны может быть рассчитана по уравнению Планка, учитывающему частоту световой электромагнитной волны (ν):

$$E = h\nu, \quad (21)$$

где h — константа Планка = $6,6 \cdot 10^{34}$ Дж·с.

Эти представления, а также установленный факт дискретности энергии электрона в атоме (Дж. Франк, Г. Герц, 1912) позволили Бору предложить свою модель атома.

Модель атома Н. Бора (1913).

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро.

2. Вокруг ядра вращаются электроны по определенным стационарным орбитам.

3. Двигаясь по своей орбите, электрон не излучает (и не поглощает) электромагнитную энергию.

4. Излучение (или поглощение) энергии происходит при скачкообразном переходе электрона с одной орбиты на другую с испусканием (поглощением) кванта света, энергия которого равна разности энергий электрона в начальном и конечном состоянии.

$$\Delta E_{\text{эл-на}} = h\nu, \quad (22)$$

где $\Delta E_{\text{эл-на}}$ — разность энергий возбужденного и основного состояний электрона (соответствующих электронным подуровней, рис. 1), h — константа Планка, ν — частота световой электромагнитной волны.

Предложенная модель позволила Бору описать поведение электрона в атоме водорода и предсказать полный спектр его излучения (поглощения). Вместе с тем она содержала и ряд противоречий.

1. Постулаты Бора противоречили законам механики, но сами законы использовались при расчетах.

2. Не объяснялся способ перехода электрона с одной орбиты на другую и его промежуточное состояние в процессе перехода.

3. Не объяснялась различная интенсивность линий атомных спектров.

Данная модель была шагом вперед по сравнению с моделью Резерфорда, но и она была несовершенна, так как механически переносила представления макромира в микромир.

Сегодня для описания явлений микромира служит квантовая механика. Рассмотрим ее основные принципы, положенные в основу современной модели атома.

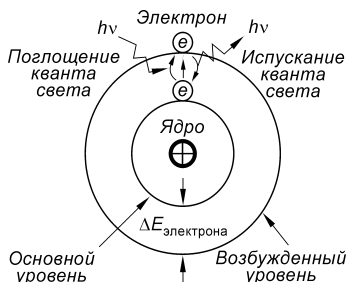


Рис. 1
Модель атома Бора

2.3. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ. СОВРЕМЕННАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

1. Принцип Л. де Бройля (1924)

Электрон имеет корпускулярно-волновую природу.

Уравнение де Бройля связывает длину волны электрона (λ) с его массой (m) и скоростью его движения (v):

$$\lambda = h/mv, \quad (23)$$

где h — константа Планка.

Этот принцип двойственной природы, как и само уравнение, применим не только к электрону, но и к другим элементарным частицам.

2. Принцип неопределенности В. Гейзенберга (1927).

В микромире координаты и скорости движения частиц неопределенны.

В макромире любая частица в данный момент времени имеет вполне определенные координаты в пространстве, а в данный промежуток времени — определенную

скорость движения. Для микромира это положение не верно. Например, движение электрона нельзя рассматривать как движение точечного заряда по строго определенной траектории. Согласно принципу Гейзенберга в случае элементарных частиц имеется определенная погрешность определения их координат (Δx) и скорости движения (Δv_x). Чем больше первая погрешность, тем меньше вторая и наоборот. Эти величины связаны между собой соотношением неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq h/2\pi m, \quad (24)$$

где m — масса частицы, h — константа Планка.

Смысл этого соотношения для электрона следующий: электрон располагается в определенном объеме пространства и движется с определенным интервалом скоростей, т. е. данный принцип определяет его свойства как волны.

Эти постулаты легли в основу современной модели атома.

Современная модель атома.

1. В центре атома — положительно заряженное ядро, состоящее из протонов и нейтронов. Вокруг ядра движутся электроны, образуя пульсирующие электронные облака (стоячие волны).

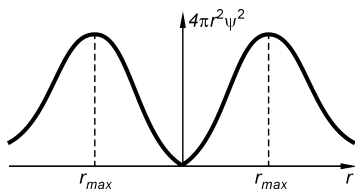


Рис. 2
Радиальное распределение
вероятности нахождения
1s-электрона в шаровом слое
водорода

2. Максимальная плотность электронного облака соответствует электронной орбитали — месту, где вероятность обнаружить электрон максимальна (рис. 2).

2.4. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

В 1925 г. Э. Шредингер, исходя из принципов де Бройля и Гейзенберга, описал движение электрона в атоме уравнением стоячей волны. Он ввел так называемую волновую функцию электрона Ψ (пси), которая имеет следующие свойства:

- в любой точке пространства она имеет определенный знак и амплитуду $\Psi(x, y, z)$;
- квадрат ее модуля пропорционален вероятности нахождения частицы в данном объеме или единице объема (плотности вероятности):

$$|\Psi(x, y, z)|^2.$$

Вероятность найти электрон в объеме ΔV равна $\Psi^2 \Delta V$, т. е. электрон можно обнаружить с максимальной вероятностью в некотором объеме пространства, но не в точке. Например, вероятность обнаружить электрон в шаровом слое атома водорода вокруг ядра атома может быть представлена в виде графика, где r_{\max} — расстояние от ядра, на котором вероятность обнаружить электрон максимальна (рис. 2).

ПРИМЕР.

Для 1s-электрона атома водорода это расстояние равно 0,053 нм, что совпадает с расчетами Бора ближайшей к ядру водорода электронной орбиты.

Шредингер предложил фундаментальное уравнение квантовой механики (в его основе — уравнение стоячей волны), связывающее полную энергию электрона (E), его потенциальную (U) и кинетическую энергию (вторые производные функции Ψ по координатам), массу электрона (m) и волновую функцию (Ψ) с координатами x, y, z :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0. \quad (25)$$

Для решения этого уравнения используется выражение потенциальной энергии взаимодействия электрона с атомным ядром:

$$U = \frac{-ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

(в случае одноэлектронного атома), где z — заряд ядра, e — масса электрона, а также граничное условие, означающее, что функция Ψ обращается в ноль на бесконечном расстоянии от ядра:

$$\Psi \rightarrow 0 \text{ при } r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \rightarrow \infty.$$

Полученное решение позволяет определить Ψ как функцию координат $\Psi(x, y, z)$ в виде определенного распределения, которое называется электронным облаком, с максимальным значением функции, соответствующим электронной орбитали.

Система двух уравнений: уравнения Шредингера и уравнения для потенциальной энергии электрона плюс граничное условие — дают несколько решений для функции Ψ , каждое из которых соответствует определенной орбитали, связанной с конкретными значениями квантовых чисел: n, l, m . Это означает, что решения уравнения Шредингера квантованы, т. е. имеют смысл только при определенных заданных квантовых числах. Таким образом, конкретному набору квантовых чисел соответствует конкретная функция Ψ , зависящая от n, l, m (не зависящая от s), и конкретная величина полной энергии данной орбитали E , зависящая от n, l (не зависящая от m и s).

В атоме водорода в поле ядра находится только один электрон, поэтому модель атома водорода и математическое описание поведения его электрона достаточно просты. При переходе к другим элементам возрастает заряд ядра (количество протонов в нем) и количество электронов вокруг ядра. Поведение электрона в таких многоэлектронных атомах достаточно сложно, поскольку оно зависит от других электронов (взаимно отталкивание, экранирование), поэтому точное решение уравнения Шредингера, а следовательно, и точное описание поведения электронов в таких атомах пока невозможно. Для решения уравнения Шредингера используют определенные приближения, одно из которых — представление функции всей системы электронов (электронных облаков) в виде суммы функций для отдельных электронов.

Представленная модель сняла противоречия модели Бора. Она дает строго определенное число уровней, на которых может находиться электрон в атоме, определяет однозначно энергию каждого уровня и указывает на отсутствие потери энергии электроном при его движении на данном уровне (на данной электронной орбитали), по-

скольку стоячая волна сохраняет свою энергию. Кроме того, из данной модели следует, что электрон может находиться только на строго определенном уровне, а в момент его перехода с одного уровня на другой электрон оказывается в маловероятном, а потому неустойчивом состоянии.

2.5. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Главное квантовое число n (энергетический уровень) определяет возможные состояния электрона в атоме и энергию этих состояний. Кроме того, оно определяет размер электронного облака. Увеличение n сопровождается увеличением размера (радиуса) облака и возрастанием энергии электронного уровня, так как чтобы увеличить размер облака, надо удалить электрон от ядра, чему препятствует их электростатическое взаимодействие, т. е. надо приложить энергию. Электроны, имеющие одинаковое значение n , обладают близкой энергией, поэтому для них используется понятие об электронном слое (электронной оболочке).

Число n принимает следующие значения:

1 2 3 4 5 6 7.

Соответствующие энергетические уровни обозначаются буквами:

K L M N O P Q.

Значение главного квантового числа определяет число подуровней и максимальное число электронов на данном уровне (см. ниже), а также номер периода в Периодической системе, где находится элемент, у которого идет заполнение электронами данного уровня.

Основной уровень, на котором находится электрон, называется невозбужденным. Переход на более высокий уровень сопровождается поглощением энергии и называется возбуждением, а уровень — возбужденным. Обратный переход электрона с возбужденного уровня на основной происходит самопроизвольно с испусканием поглощенной энергии, например, в виде кванта света, энергия которого рассчитывается из уравнения (22).

Орбитальное квантовое число l (энергетический подуровень) характеризует состояние электрона на подуровне (его энергию и среднее расстояние от ядра) и определяет форму электронного облака. Оно связано с главным квантовым числом: изменяется от 0 до $(n - 1)$.

Число l принимает следующие значения:

0 1 2 3.

Соответствующие энергетические подуровни обозначаются буквами:

s p d f.

Рассмотрим, какие значения принимают главное и орбитальное квантовые числа на первых энергетических уровнях.

$n = 1, l = 0$	1s-подуровень
$n = 2, l = 0, 1$	2s-, 2p-подуровни
$n = 3, l = 0, 1, 2$	3s-, 3p-, 3d-подуровни
$n = 4, l = 0, 1, 2, 3$	4s-, 4p-, 4d-, 4f-подуровни

Важно отметить, что возрастание значения числа l сопровождается увеличением энергии подуровня.

Электронные облака соответствующих подуровней имеют форму, показанную на рисунке 3.

Магнитное квантовое число m характеризует ориентацию электронного облака в пространстве, которая определяется взаимодействием магнитного поля электрона с внешними магнитными полями (рис. 3). Оно связано с орбитальным числом l и принимает все целые значения от $-l$ до 0 и далее до $+l$.

s-подуровень: $l = 0, m = 0$;

p-подуровень: $l = 1, m = -1, 0, 1$;

d-подуровень: $l = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2$;

f-подуровень: $l = 3, m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Электронная орбиталь — поверхность равной электронной плотности, в пределах которой сосредоточено 90% заряда электрона, находящегося на данном электронном подуровне (плотности электронного облака). На электронной орбитали вероятность обнаружить электрон максимальна (см. рис. 2).

Каждая электронная орбиталь характеризуется конкретным набором значений n, l и m .

На схеме она обозначается ячейкой (квадратом).

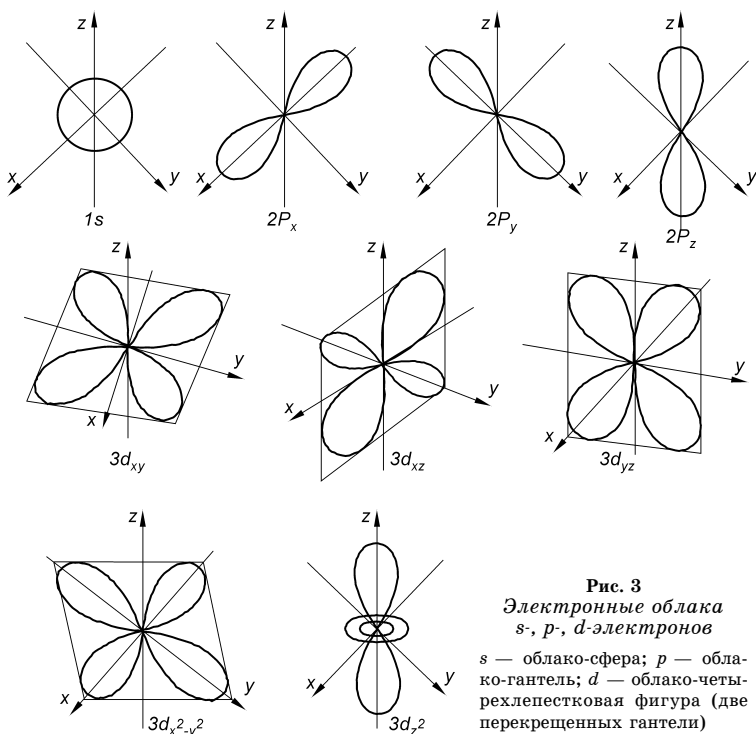


Рис. 3
Электронные облака
s-, *p*-, *d*-электронов

s — облако-сфера; *p* — облако-гантель; *d* — облако-четырёхлепестковая фигура (две перекрещенных гантели)

ПРИМЕР.

Представлено схематическое изображение электронных подуровней.



Спиновое квантовое число s характеризует собственный момент вращения электрона вокруг своей оси. (Строго говоря, речь идет о проекции спина на ось z — так называемом магнитном спиновом числе s_m .) Считается, что $s = +1/2$, если электрон вращается по часовой стрелке, и $s = -1/2$, если он вращается против часовой стрелки. На схеме эти значения s обозначаются стрелками, направленными вверх или вниз.

Два электрона с одинаковыми значениями n , l , m (находящиеся на одной орбитали), но с разными значениями s называются спаренными.

2.6. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ. ПРИНЦИП ПАУЛИ. ПРИНЦИП МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ. ПРАВИЛА ХУНДА И КЛЕЧКОВСКОГО

Принцип Паули.

В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Следствие: *на одной орбитали может быть только 2 электрона с противоположными спинами.*



Этот принцип позволяет определить максимальное число электронов на данном энергетическом уровне (n) по формуле:

$$N_{\max} = 2n^2. \quad (26)$$

Оно имеет конкретное значение для каждого уровня, т. е. определяет его емкость:

$n = 1$	$N_{\max} = 2$
$n = 2$	$N_{\max} = 8$
$n = 3$	$N_{\max} = 18$
$n = 4$	$N_{\max} = 32$

Примеры максимального заполнения подуровней электронами:



Принцип минимальной энергии.

Электрон в невозбужденном состоянии располагается на ближайшей к ядру свободной (или занятой только одним электроном) орбитали.

В соответствии с этим принципом заполнение энергетических уровней и подуровней электронами начинается с ближайших от ядра.

Рассмотрим заполнение орбиталей электронами, начиная с элементов первого периода, с учетом того, что число электронов в оболочке атома, равно числу протонов в его ядре, определяется его порядковым номером в Периодической системе.

У первого элемента — водорода — один электрон. Он располагается на первом энергетическом уровне, s -подуровне. Это соответствует максимальной силе его притяжения к ядру и минимальному значению энергии атома (невозбужденное состояние). Электронная схема атома водорода:



Электронная формула атома водорода (условное обозначение расположения электронов на уровнях и подуровнях) — $1s^1$.

В атоме гелия, имеющего два электрона, второй электрон, в соответствии с принципом Паули, располагается на той же орбитали, но с противоположным спином.

Электронная схема атома гелия:



Электронная формула гелия — $1s^2$.

У этих элементов заполняется s -подуровень. Они называются s -элементами.

Следует обратить внимание на то, что у гелия энергетический уровень полностью заполнен, поэтому этот элемент очень устойчив и химически не активен (инертный газ). В то же время, водород может отдать свой единственный электрон или приобрести недостающий до заполнения уровня, т. е. он стремится получить устойчивую электронную конфигурацию, как у инертного газа гелия.

Правила.

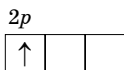
1. Более устойчивыми являются полностью или наполовину заполненные энергетические подуровни.
2. Любой элемент стремится отдать или приобрести электроны, чтобы получить устойчивую электронную конфигурацию инертного газа.

Во втором периоде у первых элементов идет заполнение $2s$ -подуровня, т. е. это s -элементы. Их электронные формулы: Li: $1s^2 2s^1$, Be: $1s^2 2s^2$.

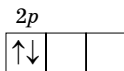
У этих элементов первый энергетический уровень ($1s^2$), соответствующий устойчивой электронной конфигурации

инертного газа гелия, полностью заполнен и не является валентным (в процессе химической реакции электроны с этого уровня не отдаются и не принимаются дополнительные). Валентным является только внешний $2s$ -подуровень.

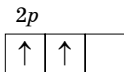
Далее в периоде находятся p -элементы (у них заполняется валентный p -подуровень) и первый из них — бор, у которого p -электрон располагается на первой орбитали $2p$ -подуровня:



У второго p -элемента — углерода — второй электрон на $2p$ -подуровне можно расположить на первой орбитали с противоположным спином:



Однако это состояние менее устойчиво по сравнению с его расположением на второй орбитали того же подуровня с тем же спином:



Правило Хунда.

Устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов на данном подуровне, при котором их суммарный спин максимален.

Это правило соответствует невозбужденному состоянию атома, в котором его энергия минимальна, но оно не запрещает в возбужденном состоянии других расположений электронов.

ПРИМЕР.

У углерода в возбужденном состоянии реализуется расположение:



Именно оно определяет основную валентность углерода, равную 4.

Вспомним, что валентность характеризует способность атома элемента к образованию общих электронных пар

с другими атомами за счет его неспаренных валентных электронов (кроме этого см. донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи — глава 4).

Электронные формулы p -элементов второго периода: В — $1s^2 2s^2 2p^1$, С — $1s^2 2s^2 2p^2$, N — $1s^2 2s^2 2p^3$, O — $1s^2 2s^2 2p^4$, F — $1s^2 2s^2 2p^5$, Ne — $1s^2 2s^2 2p^6$.

У неона полностью заполненный энергетический уровень. Это инертный газ.

Электронные формулы элементов приведены в таблице 1. Еще раз обратим внимание на то, что s -элементами называются те, у которых идет заполнение s -подуровня. Соответственно, у p -элементов заполняется p -подуровень, у d -элементов — d -подуровень, у f -элементов — f -подуровень.

Таблица 1

**Электронные формулы атомов элементов
в невозбужденном состоянии**

Символ элемента	Электронная формула	Символ элемента	Электронная формула
H	$1s^1$	Ar	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$
He	$1s^2$	K	$[\text{Ar}] 4s^1$
Li	$[\text{He}] 2s^1$	Ca	$[\text{Ar}] 4s^2$
Be	$[\text{He}] 2s^2$	Sc	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
B	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$	Ti	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
C	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	V	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$
		Cr	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
O	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	Mn	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
F	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	Fe	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
Ne	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	Co	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
Na	$[\text{Ne}] 3s^1$	Ni	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
Mg	$[\text{Ne}] 3s^2$	Cu	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Al	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	Zn	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$
Si	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	Ga	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$
P	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	Ge	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$
S	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	As	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	Se	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$

* [He], [Ne], [Ar], [Kr], [Xe] — заполненные электронные оболочки соответствующих инертных газов.

Продолжение табл. 1

Символ элемента	Электронная формула	Символ элемента	Электронная формула
Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	Ba	[Xe] 6s ²
Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Rb	[Kr] 5s ¹	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Sr	[Kr] 5s ²	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²
Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
Au	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	Pm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Hg	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Tl	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
Pb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Bi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
Po	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
At	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
Rn	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²
Fr	[Rn] 7s ¹	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
Ra	[Rn] 7s ²	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Ac	[Rn] 6d ¹ 7s ²	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
Th	[Rn] 6d ² 7s ²	Hf	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
Pa	[Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	Ta	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
U	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	W	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Zr	[Kr] 4d ² 5s ²	Re	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	Os	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	Ir	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	Pt	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	Np	[Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	Pu	[Rn] 5f ⁶ 7s ²
Pb	[Kr] 4d ¹⁰	Am	[Rn] 5f ⁷ 7s ²
Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	Cm	[Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	Bk	[Rn] 5f ⁹ 7s ²
In	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	Cf	[Rn] 5f ¹⁰ 7s ²
Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Es	[Rn] 5f ¹¹ 7s ²
Sb	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	Fm	[Rn] 5f ¹² 6d ⁰ 7s ²
Te	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	Mb	[Rn] 5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²
I	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	(No)	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²
Xe	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	Lr	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
Cs	[Xe] 6s ¹	(Ku)	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ² 7s ²
		(Ns)	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²

Из сравнения первых трех периодов видно, что с возрастанием порядкового номера элемента в Периодической системе (заряда его ядра) электронное строение внешнего энергетического уровня повторяется.

ПРИМЕР.

Сравним электронные формулы элементов I А-подгруппы — лития и натрия: $\text{Li} — 1s^2 2s^1$, $\text{Na} — 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Сравним электронные формулы элементов II А-подгруппы — бериллия и магния: $\text{Be} — 1s^2 2s^2$, $\text{Mg} — 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

Видно, что количество электронов на внешнем энергетическом уровне у каждой пары атомов одинаково.

Отсюда следует, что объединение элементов в подгруппы в Периодической системе осуществляется в соответствии с электронным строением внешнего валентного энергетического уровня их атомов.

В многоэлектронных атомах энергия электрона зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l , поскольку электронные облака основных уровней перекрываются и может оказаться, что, например, s -подуровень внешнего уровня ближе к ядру, т. е. энергетически выгоднее, чем d -подуровень предыдущего внутреннего уровня.

ПРИМЕР.

Рассмотрим заполнение электронных уровней у калия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, но не $3d^1$.

Для правильного составления электронных формул таких атомов следует пользоваться *правилами Клечковского*.

Первое правило Клечковского.

При увеличении заряда ядра атома сначала заполняется электронная орбиталь с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел:

$$n + l = \min. \quad (27)$$

Второе правило Клечковского

При одинаковом значении этой суммы заполняется орбиталь с меньшим значением n :

$$n_1 + l_1 = n_2 + l_2, n_1 — \min. \quad (28)$$

В соответствии с этими правилами порядок заполнения электронных уровней и подуровней следующий:

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

При рассмотрении заполнения внешних валентных энергетических уровней элементов четвертого периода (см. табл. 1) можно установить следующее: во-первых, у большинства переходных d -элементов на внешнем энергетическом уровне находится 2 электрона, следовательно, все они являются восстановителями-металлами, и, во-вторых, в ряде случаев (см. хром и медь) наблюдается переход одного электрона с внешнего s - на внутренний d -подуровень

В результате d -подуровень становится заполненным наполовину ($\text{Cr} — 3d^5 4s^1$) или полностью ($\text{Cu} — 3d^{10} 4s^1$) и, в соответствии с приведенным выше правилом (см. стр. 29), становится более устойчивым.

2.7. СВОЙСТВА АТОМОВ

Атомный радиус. Электронное облако не имеет точных размеров, поэтому нельзя строго определить размер атома. Можно либо оценить его радиус, исходя из межъядерных расстояний в молекулах, кристаллах и т. д., т. е. найти *эффективный радиус* атома, либо теоретически рассчитать положение главного максимума электронной плотности внешнего электронного облака по отношению к ядру, т. е. определить так называемый орбитальный радиус атома.

Установлено, что зависимость атомных радиусов от заряда ядра периодическая (см. главу 3, параграф «Закономерности элементов и соединений»).

Потеря атомом электронов приводит к уменьшению радиуса, приобретение — к увеличению радиуса.

ПРИМЕР.

	K	K ⁺	Cl	Cl ⁻
R(нМ)	0,236	0,133	0,099	0,181

При увеличении отрицательного заряда иона его эффективный радиус возрастает, при уменьшении — убывает.

Энергия, или потенциал ионизации (J , кДж/моль) — это энергия, затрачиваемая на удаление одного электрона из атома или иона.

Эта величина, определяющая восстановительную активность элемента, в наибольшей степени характерна для

металлов. Поскольку можно удалить один электрон и более, постольку говорят о первом, втором и т. д. потенциалах ионизации.

Изменение энергии ионизации атомов в периодах и группах подробно рассмотрено в главе 3 (см. параграф «Закономерности элементов и соединений»).

С удалением первого, второго и других электронов растет положительный заряд иона, следовательно, возрастает энергия отрыва от него отрицательно заряженного электрона, т. е. растет энергия ионизации.

ПРИМЕР.

$$J(\text{Fe}^0) = 762 \text{ кДж/моль}, J(\text{Fe}^{2+}) = 2960 \text{ кДж/моль}, \\ J(\text{Fe}^{3+}) = 5290 \text{ кДж/моль}.$$

Кроме удаления электронов атомы способны их принимать.

Сродство атома к электрону (ε , кДж/моль) — энергия, выделяющаяся (или поглощающаяся) при присоединении одного электрона к атому.

Эта величина, отражающая окислительную активность элемента, характерна для неметаллов. Очевидно, что эта энергия должна быть тем больше, чем меньше радиус атома, т. е. сродство к электрону должно возрастать с ростом порядкового номера элемента в периоде слева направо (подробнее см. главу 3, параграф «Закономерности элементов и соединений»).

По мере присоединения первого, второго и других электронов величина отрицательного заряда иона возрастает, следовательно, уменьшается его способность присоединять электрон, т. е. величина его сродства к электрону.

ПРИМЕР.

$$\varepsilon(\text{N}^0) = -20 \text{ кДж/моль}, \varepsilon(\text{N}^-) = -800 \text{ кДж/моль}, \\ \varepsilon(\text{N}^{2-}) = -1290 \text{ кДж/моль}.$$

Электроотрицательность. Энергия ионизации и сродство к электрону являются характеристиками свободных атомов, не встречающихся в природе, и поэтому не имеют практического значения. Для атомов, находящихся в связанном состоянии в составе соединений, используют другую характеристику, которая называется *электроотрицательностью*.

Электроотрицательность (E , отн. ед.) — это способность атома притягивать общие электроны химической связи в соединениях.

Относительной электроотрицательностью называется электроотрицательность элемента относительно фтора, для которого она принята равной 4 (в другой шкале — относительно лития, для которого она принимается равной 1).

В качестве меры электроотрицательности может быть принятая полусумма энергии ионизации и сродства к электрону, умноженная на определенный коэффициент. Ее величину можно рассчитать, например, по формуле Мелликена:

$$E = 0,002(J + \epsilon). \quad (29)$$

Закономерности изменения электроотрицательности элементов в периодах и группах периодической системы см. в главе 3 (параграф «Закономерности элементов и соединений»).

2.8. СТРОЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АТОМНОГО ЯДРА

Главными составляющими ядро частицами являются протоны (p) и нейтроны (n). Сумма протонов и нейтронов называется массовым числом атома. Оно близко по величине массе ядра элемента, которая ниже его на величину, называемую дефектом массы. Эта величина эквивалентна энергии, выделенной при образовании ядра атома, т. е. определяется энергией связи частиц в ядре.

ПРИМЕР.

Дефект массы и энергия, выделившаяся при образовании одного моля ядер гелия из протонов и нейтронов составляют, соответственно 0,03 г и $2,7 \cdot 10^9$ кДж.

Напомним, что число протонов в атомном ядре определяет величину положительного заряда ядра. Оно равно порядковому номеру элемента в Периодической системе.

Число нейтронов в атомном ядре равно разности между относительной атомной массой элемента и его порядковым номером в Периодической системе.

Ядерные силы — это силы взаимного притяжения частиц, составляющих ядро. Кроме этого между ними действуют силы взаимного отталкивания, например, од-

но именно заряженных протонов. Все эти силы уравновешены в устойчивом ядре, что связано с определенным соотношением протонов и нейтронов в нем. Так, в ядрах легких элементов число протонов равно числу нейтронов, а в ядрах тяжелых элементов число нейтронов превышает число протонов, и эта разница увеличивается с возрастанием порядкового номера элемента в Периодической системе.

ПРИМЕР.

${}^4\text{He}$ ($n = 2$, $p = 2$), ${}^{23}\text{Na}$ ($n = 12$, $p = 11$), ${}^{80}\text{Br}$ ($n = 45$, $p = 35$), где n — число нейтронов, p — число протонов в ядре атома.

Атомы одного элемента, имеющие одинаковое число протонов, но разное число нейтронов, называются изотопами, например, изотопы водорода: ${}^1\text{H}$ — протий, ${}^2\text{H}$ — дейтерий, ${}^3\text{H}$ — тритий.

Они близки по химическим свойствам. При этом изотопы, имеющие соотношение нейтронов и протонов, не соответствующее равновесному состоянию ядер, неустойчивы, т. е. способны к радиоактивному распаду. Так, например, тритий является радиоактивным.

Радиоактивность — самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного элемента в изотоп другого с выделением энергии (гамма-излучения) и испусканием элементарных частиц: положительно заряженных ядер гелия (альфа-частиц) и электронов (бета-частиц).

ПРИМЕР.

Радиоактивный распад урана и тория:

${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}^{2+}$ — α -распад;

${}^{234}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + e^-$ — β -распад.

В последнем случае один нейтрон в ядре тория превращается в протон с образованием протактиния и выделением электрона.

Закон.

Количество радиоактивного изотопа, распадающегося в единицу времени, пропорционально общему его количеству.

$$\Delta v_{\text{расп.}*} = kv. \quad (30)$$

Время, за которое распадается половина всего количества изотопа, называется *периодом его полураспада* ($\tau_{1/2}$). Эта величина является характеристикой изотопа данного элемента. Например, период полураспада радона — 4 сут., радия — 1600 лет, урана — около 4,5 миллиардов лет.

ГЛАВА 3

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Попытки классификации элементов, группирования их по различным признакам предпринимались неоднократно (И. В. Деберейнер — триады элементов, Дж. Ньюлендс — закон октав, 1863), но только Д. И. Менделееву в 1869 г. удалось обнаружить периодичность изменения свойств химических элементов и сформулировать периодический закон.

Д. И. Менделеев так сформулировал свой закон: *свойства простых тел (элементов), а также форма (строение) и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины атомных весов (масс) элементов.*

Эта формулировка сегодня нас не может удовлетворить, так как в ряде случаев в Периодической системе, чтобы сохранить ее форму, необходимо нарушить порядок в расстановке элементов в соответствии с их атомными весами. Например, атомная масса калия 39,09, а аргона — 39,94, т. е. калий должен был бы оказаться в группе инертных газов, а аргон — среди щелочных металлов.

Эти «нарушения» связаны с изотопным составом элемента в природе, т. е. со средним количеством нейтронов в его ядре (у калия в природе больше легких изотопов, а у аргона — тяжелых). Вместе с тем количество протонов в ядре атома данного элемента всегда постоянно. Оно определяет величину положительного заряда его ядра, а изменение числа протонов в атоме, т. е. заряда его ядра, приводит к новому элементу.

В связи с этим принята современная формулировка Периодического закона: *свойства элементов, а также*

строение и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины положительного заряда ядра атома элемента.

В основе периодического изменения свойств элементов при увеличении заряда ядра атома лежит периодическое изменение строения внешнего валентного электронного уровня элемента, определяющего его свойства.

Например, во втором периоде в начале стоят элементы, имеющие небольшое число валентных электронов, один или два. Они стремятся их отдать, поэтому являются металлами-восстановителями (Li, Be). Ближе к концу этого периода находятся элементы, у которых имеется большое число валентных электронов и недостает одного или двух электронов до заполнения внешнего энергетического уровня, поэтому они являются неметаллами-окислителями (O, F). Заканчивается период инертным газом, имеющим заполненный внешний валентный энергетический уровень (Ne).

При переходе к третьему периоду ситуация повторяется: в начале стоят металлы-восстановители, имеющие малое число валентных электронов (Na, Mg), а ближе к концу — неметаллы-окислители с большим числом валентных электронов (S, Cl). Заканчивается он также инертным газом (Ar).

3.2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Созданная Менделеевым в результате открытия периодического закона Периодическая система элементов состоит из периодов, групп, подгрупп, триад и семейств (см. форзац).

Период — горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания атомной массы и характеризующихся заполнением определенного энергетического уровня.

В этом ряду свойства элементов закономерно изменяются от типично металлических до типично неметаллических. Период заканчивается инертным газом.

Периоды подразделяются на малые и большие. В малых периодах (1–3) находятся только *s*- и *p*-элементы, в больших (4–7) — *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы.

Группа — вертикальный ряд элементов, имеющих одинаковое число валентных электронов, одинаковую высшую степень окисления и сходных по своим свойствам (вертикальная аналогия).

Группы подразделяются на главные и побочные подгруппы. Главные подгруппы (А) состоят из элементов малых периодов и одинаковых с ними по свойствам элементов больших периодов (одинаковое количество электронов на внешнем валентном уровне). Это *s*- и *p*-элементы. Побочные подгруппы (В) состоят только из *d*-элементов больших периодов.

Простые вещества, образованные элементами главных и побочных подгрупп, в ряде случаев резко отличаются по своим свойствам. Однако в высшей степени окисления их свойства близки.

Например, VII А-подгруппа — галогены-окислители, VII В-подгруппа — металлы-восстановители. Однако в своей высшей степени окисления эти элементы в составе соответствующих соединений близки по свойствам. Так, галогены и металлы VII группы в высшей степени окисления образуют сильные кислоты, которые являются сильнейшими окислителями, например, HClO_4 и HMnO_4 .

В Периодической системе ряд элементов объединяются в триады (триады железа, рутения и осмия). Внутри триады свойства элементов близки.

В системе Менделеева выделяют два семейства *f*-элементов: лантаноиды и актиноиды. Элементы внутри каждого из семейств также мало отличаются по своим свойствам (горизонтальная аналогия), поскольку на двух внешних энергетических уровнях у них одинаковое число электронов.

3.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Закономерности элементов. В Периодической системе наблюдается ряд закономерностей, связанных с возрастанием порядкового номера элемента в периоде, группе, подгруппе, по диагонали. В частности, по главной диагонали от франция к фтору наблюдается наиболее резкое изменение свойств элементов от металлических и

восстановительных к неметаллическим и окислительным. Другая диагональ : Be, Al, (Ge, As), (Sn, Sb, Te), At — объединяет амфотерные металлы.

Строение атома элемента зависит от его порядкового номера (в периоде — слева направо, в группе — сверху вниз).

1. Число протонов и нейтронов в ядре возрастает в периоде, группе. Причем, число нейтронов растет быстрее.

2. Общее число электронов возрастает в периоде, группе.

3. Число электронов на внешнем валентном уровне увеличивается в периоде (в малых периодах) и не меняется в группе.

4. Число энергетических уровней возрастает в группе и не меняется в периоде.

Свойства атома элемента с ростом его порядкового номера тоже меняются.

1. Размер и заряд ядра увеличиваются в периоде и группе.

2. Размер атома уменьшается в периоде, растет в группе (рис. 4, см. табл. 2).

Видно, что в периоде с увеличением заряда ядра атома Z (порядкового номера элемента Z — т. е. слева направо) радиус атома уменьшается. Это объясняется увеличением силы притяжения электронов к ядру:

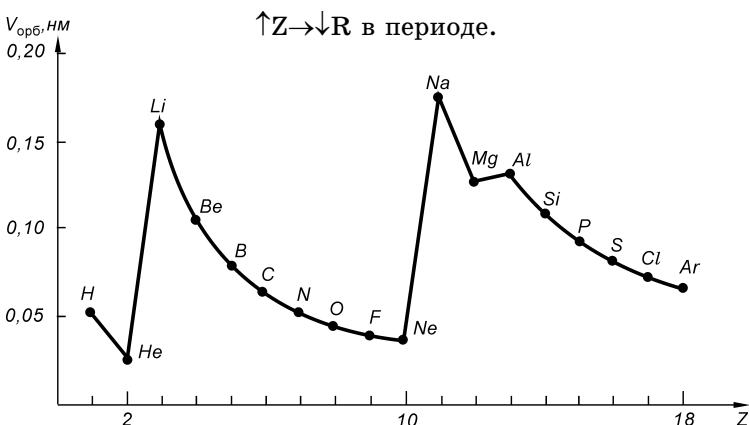


Рис. 4
Зависимость орбитального атомного радиуса
от порядкового номера элемента

Т а б л и ц а 2

**Орбитальный атомный радиус,
первый потенциал ионизации, сродство к электрону,
относительная электроотрицательность элементов**

Элемент	R_{orb} , нм	J, кДж/моль	ϵ , кДж/моль	E, отн. ед.
He	0,029	2370	-21	0
Li	0,159	520	57	1,0
Be	0,104	900	-18	1,5
B	0,078	800	29	2,0
C	0,062	1090	123	2,5
N	0,052	1400	-20	3,0
O	0,045	1310	142	3,5
F	0,040	1680	333	4,0
Ne	0,035	2080	123	0
Na	0,171	496	33	0,9
Mg	0,128	738	-21	1,2
Al	0,131	578	48	1,5
Si	0,107	768	178	1,8
P	0,092	1010	71	2,1
S	0,081	1000	200	2,5
Cl	0,073	1250	350	3,0
Ar	0,066	1520	-36	0
K	0,216	419	48	0,8
Ca	0,169	590	-186	1,0
Sc	0,157	630	-70	1,3
Ti	0,148	658	38	1,5
V	0,140	650	63	1,6
Cr	0,145	653	95	1,6
Mn	0,128	717	-94	1,5
Fe	0,123	762	56	1,8
Co	0,118	759	91	1,8
Ni	0,114	737	-	1,8
Cu	0,119	745	118	1,9

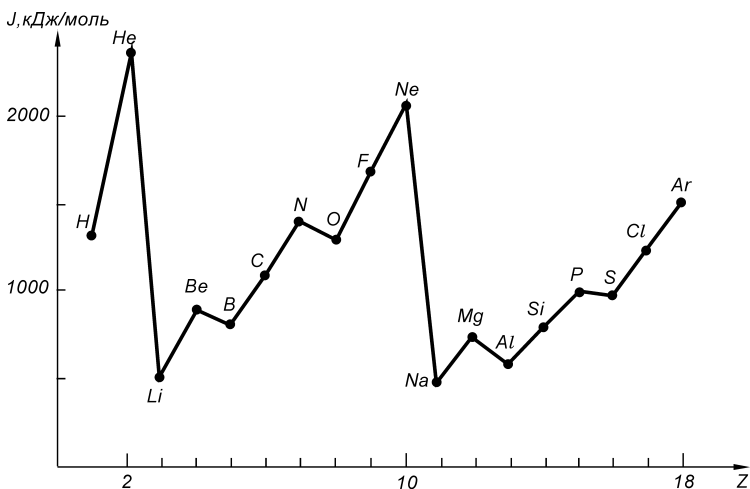


Рис. 5
Зависимость первого потенциала ионизации
от порядкового номера элемента

С переходом к новому периоду появляется новый электронный уровень и радиус атома возрастает. Этим определяется возрастание радиуса элемента в подгруппе сверху вниз:

$$\uparrow Z \rightarrow \uparrow R \text{ в подгруппе.}$$

3. Потенциал ионизации возрастает в периоде, уменьшается в группе (рис. 5, табл. 2).

Увеличение радиуса атома, т. е. удаление внешних электронов от ядра, очевидно, облегчает их отрыв, а уменьшение радиуса — наоборот. Следовательно, возрастание порядкового номера элемента в периоде слева направо, сопровождающееся уменьшением его радиуса, должно вызывать увеличение энергии ионизации (первого потенциала ионизации — рис. 5).

$$\uparrow Z \rightarrow \uparrow J \text{ в периоде.}$$

Эта тенденция иногда нарушается. Повышенный потенциал ионизации наблюдается у атомов с полностью или наполовину заполненным внешним электронным подуровнем (см. правило устойчивости подуровней и уровней).

Например, из рисунка видно:

- $J(\text{Be}) > J(\text{B})$; $J(\text{N}) > J(\text{O})$ (2 период);
- $J(\text{Mg}) > J(\text{Al})$; $J(\text{P}) > J(\text{S})$ (3 период).

Следовательно, электронные конфигурации атомов, соответствующие полностью или наполовину заполненным электронным подуровням, обладают повышенной устойчивостью.

Увеличение порядкового номера элемента в подгруппе сверху вниз, сопровождающееся увеличением его эффективного орбитального радиуса, приводит к уменьшению первого потенциала ионизации (см. рис. 5, табл. 2).

$\uparrow Z \rightarrow \downarrow J$ в подгруппе (главной)

4. Сродство к электрону увеличивается в периоде и, как правило, уменьшается в группе (рис. 6, табл. 2).

Уменьшение радиуса атома в периоде слева направо и увеличение числа валентных электронов в его составе должно увеличивать его способность присоединять электроны для заполнения внешнего электронного уровня, т. е. сродство к электрону. Как видно из рис. 6, такая тенденция действительно существует, но имеются и отклонения от нее:

$\uparrow Z \rightarrow \uparrow \epsilon$ в периоде.

В подгруппе с увеличением порядкового номера элемента должна проявляться обратная тенденция:

$\uparrow Z \rightarrow \downarrow \epsilon$ в подгруппе (главной).

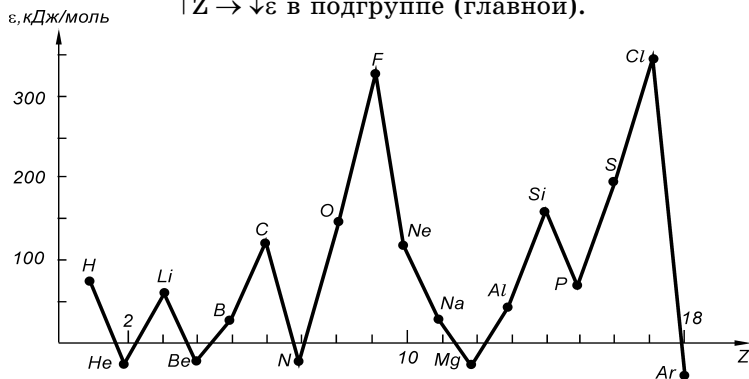


Рис. 6
Зависимость сродства атома к электрону
от порядкового номера элемента

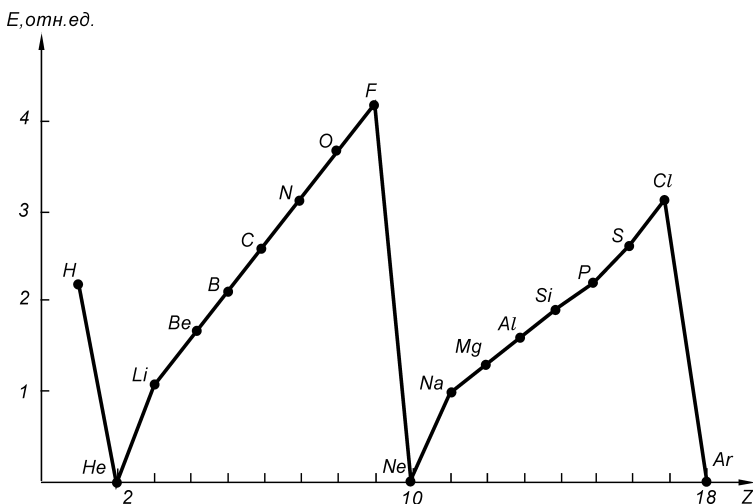


Рис. 7
Зависимость относительной электроотрицательности
от порядкового номера элемента

Однако, как видно из рис. 6, эта тенденция выражена еще слабее, чем предыдущая.

5. Из всего вышесказанного следует, что восстановительная способность элемента уменьшается в периоде, растет в группе, а окислительная способность — наоборот.

6. Электроотрицательность увеличивается в периоде и уменьшается в группе (рис. 7, табл. 2).

Из рисунка видно, что увеличение порядкового номера элемента в периоде приводит, как правило, к росту его электроотрицательности, а в группе — к уменьшению.

$\uparrow Z \rightarrow \uparrow E$ в периоде;

$\uparrow Z \rightarrow \downarrow E$ в подгруппе (главной).

7. Металличность уменьшается в периоде, растет в группе, неметалличность — наоборот.

Правило.

Любой элемент в Периодической системе имеет свойства, промежуточные между свойствами соседних с ним элементов (по горизонтали, по вертикали, по диагонали).

Периодически изменяются и другие свойства элементов: атомный объем (отношение атомной массы элемента к его плотности), сжимаемость, коэффициент теплового расширения, температура плавления, магнитная проницаемость, атомная теплоемкость при низких температурах, рассеивание α -частиц, поглощение рентгеновских лучей и др.

В частности, закономерное изменение характерной длины волны рентгеновского спектра поглощения элемента позволяет точно установить его положение в периодической системе. Это особенно важно в том случае, когда наблюдаются нарушения в расстановке элементов по величине их атомных масс.

С ростом порядкового номера элемента связаны **закономерности соединений**.

1. Способность к образованию оксидов уменьшается в периоде, возрастает в группе (в главной подгруппе).

2. Свойства оксидов и гидроксидов в периодах изменяются от основных к амфотерным и далее к кислотным, в главных подгруппах — наоборот.

3. Высшая степень окисления элемента в оксиде возрастает в периоде, постоянна в группе.

4. Способность к образованию гидридов возрастает в периоде, уменьшается в группе (в главной подгруппе).

5. Высшая валентность элемента, т. е. его способность к образованию общих электронных пар, обеспечивающих образование химической связи с другим элементом в соединении, в гидриде проходит через максимум в периоде, не изменяется в группе.

ПРИМЕР.

Рассмотрим соединения с водородом (гидриды) элементов второго периода.

Высшая валентность:

1	2	3	4	3	2	1
LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF

6. Способность к проявлению высшей степени окисления атома в соединении возрастает в группе.

7. Способность элементов к комплексообразованию возрастает в группе.

8. Число соединений, в которых элемент проявляет различную степень окисления, как правило увеличивается с возрастанием его порядкового номера.

9. Распространенность элемента в природе, как правило, уменьшается с ростом его порядкового номера. Например, в составе земной коры 99,8% по массе составляют следующие элементы: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C, Cl, P, S, Mn, F, Ba.

Распространенность элемента в биологической природе, в том числе наличие его в организме, также, как правило, уменьшается с ростом порядкового номера. Например, в организме 97,4% по массе составляют следующие элементы: C, H, O, N, P, S.

Следует отметить, что указанные элементы, так называемые легкие, образуют органические молекулы. Это макроэлементы, содержание которых в организме, как видно, велико. В то же время тяжелые элементы относятся к микроэлементам, которые, как правило, находятся в составе ферментов. Это белки, являющиеся катализаторами, активаторами и ингибиторами биохимических реакций.

Важно заметить также, что благородные металлы (Au, Pt, Ag) обладают биологической активностью, а инертные газы — абиогенны.

3.4. ЗНАЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Открытие Периодического закона и создание Периодической системы определили развитие химии и других наук на много лет вперед. Значение их заключается в следующем:

1. Предсказание неизвестных элементов и их свойств. Открытие этих элементов. (Экаалюминий — Ga, экасилиций — Ge, экабор — Sc).

Рассмотрим экасилиций — Ge.

Предсказание Менделеева	Определение свойств Ge
плавкий металл	да
возгоняется при нагревании	да
атомная масса 72	72,6
плотность 5,5 г/см ³	5,35 г/см ³
оксид легко восстанавливается	да
плотность оксида 4,7 г/см ³	4,7 г/см ³
тетрахлорид — жидкость	да
его $T_{\text{кип}} = 90^\circ\text{C}$	83°C
его плотность 1,4 г/см ³	1,88 г/см ³

2. Установление истинных атомных масс элементов и их валентностей в ряде соединений.

Например, BeO , а не Be_2O_3 , как полагали химики.

3. Получение новых соединений, в том числе с высшей степенью окисления элемента.

4. Получение новых элементов (трансурановых).

5. Создание новых теорий (теория строения атома, теория строения химических соединений и др.).

6. Объяснение ряда явлений (радиоактивность и др.)

Этот закон имеет значение для понимания мира, его явлений и закономерностей. В частности, он является подтверждением философского закона перехода количества в качество и закона отрицания отрицания. Так, увеличение числа валентных электронов в атоме в периоде приводит к закономерному изменению свойств элемента и его соединений, а добавление одного электрона к октету электронов в атоме инертного газа — к скачкообразному изменению его свойств и переходу к металлу — активно-му восстановителю.

ГЛАВА 4

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

4.1. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ И ГИПОТЕЗЫ

Образование химического соединения происходит в результате взаимодействия атомов, которое приводит к образованию химической связи между ними. При этом понижается энергия системы, т. е. она переходит в более устойчивое состояние. Мерой прочности химической связи служит энергия ее разрыва. Она всегда положительна, в противном случае химические соединения должны были бы самопроизвольно распадаться в обычных условиях.

Рассмотрим гипотезы и теории, объясняющие образование химической связи.

Постулат Г. Деви.

Химическая связь имеет электрическую природу.

Это будет отчетливо видно из рассмотрения конкретных типов связей. В частности, ионная связь образуется за счет взаимного притяжения противоположно заряженных частиц — ионов металла и неметалла.

Электрохимическая теория связи (Й. Я. Берцелиус, 1812–1818).

Соединение образуется за счет взаимного притяжения электроположительного и электроотрицательного элементов.

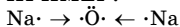
Например, взаимодействие металлов с неметаллами: NaCl , K_2O .

Эта теория объясняла образование оксидов металлов и солей, но не объясняла образование, например, молекул кислорода и водорода.

Гипотеза об обмене электронами (В. Коссель, 1916).

Атомы элементов при образовании соединения отдают или принимают валентные электроны для получения устойчивой электронной конфигурации по типу инертного газа.

Эта гипотеза положена в основу механизма образования ионной связи.

ПРИМЕР.**Гипотеза электронных пар (Г. Н. Льюис, 1916).**

Атомы элементов при образовании соединения обобществляют свои валентные электроны так, чтобы каждый получил устойчивую электронную конфигурацию по типу инертного газа.

Эта гипотеза положена в основу механизма образования ковалентной связи.

ПРИМЕРЫ.

$\text{H} : \text{H}$ — одинарная связь

У водорода электронная конфигурация гелия.

$:\ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}}:$ — двойная связь

У кислорода электронная конфигурация неона.

$\ddot{\text{N}} : : : \ddot{\text{N}}$ — тройная связь

У азота электронная конфигурация неона.

$\text{H} : \ddot{\text{O}} : \text{H}$

У водорода и кислорода электронные конфигурации, соответственно, гелия и неона.

Однако ни одна из вышеприведенных гипотез не объясняла, какие электроны должны участвовать в образовании связей, какова длина образующих связей и многое другое.

Теория химического строения (А. М. Бутлеров, 1861).

1. Соединение атомов в молекулу происходит в соответствии с валентностью этих атомов.

2. Атомы в молекуле соединяются в определенной последовательности. Изменение последовательности их соединения приводит к новому веществу с новыми свойствами.

3. Свойства молекул зависят от их состава и строения.

4. Атомы в соединении оказывают взаимное влияние друг на друга.

На основании этой теории были предложены структурные формулы соединений и были объяснены многие явления, например, изомерия органических соединений. При этом данная теория не объясняла саму природу химической связи.

4.2. ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Метод валентных связей — метод ВС (В. Г. Гайтлер, Ф. Лондон, 1927).

Эти ученые предложили квантово-механическое описание электронного строения молекул на основании решения уравнения Шредингера при определенном приближении, в котором учитывалось только взаимодействие электронов со своим и чужим ядром.

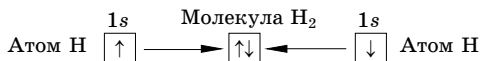
1. Ковалентная связь осуществляется двумя электронами с противоположными спинами, которые принадлежат одновременно двум различным атомам.

2. Взаимное перекрывание валентных электронных облаков двух атомов приводит к образованию электронного облака молекулы, у которого максимальная электронная плотность располагается в пространстве между ядрами, вызывая их притяжение, т. е. осуществляя связь между ними.

3. Связь между атомами в молекуле тем прочнее, чем больше перекрывание облаков.

ПРИМЕР.

Этот метод позволил объяснить образование связи в случае двухъядерной молекулы, например, водорода, следующим образом:



Этот метод объяснил образование ковалентных связей, в частности, σ - и π -связей: σ -связь образуется в результате перекрывания электронных облаков по линии, соединяющей ядра атомов, а π -связь — в результате перекрывания облаков вне этой линии (см. рис. 8).

Этот метод не объяснял следующее.

1. Существование ионов F_2^+ , O_2^+ , H_2^+ (см. метод МО).
2. Магнитные свойства многих молекул, например O_2 (см. метод МО).

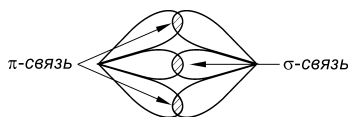


Рис. 8
Схема образования
σ- и π-связей

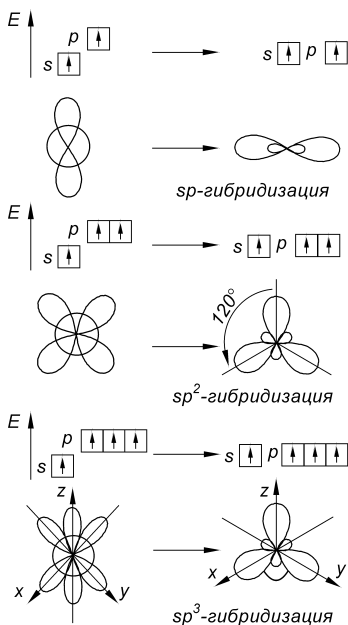


Рис. 9
Схема образования гибридных
орбиталей

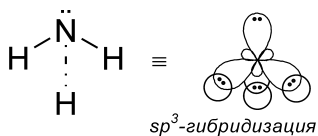


Рис. 10
Схема образования гибридных
орбиталей азота в молекуле
аммиака

3. Образование равноценных связей, например, в ионе NH_4^+ (см. Донорно-акцепторная связь).

4. Существование различных валентных углов в молекулах.

Последние два факта удалось объяснить в рамках метода гибридизации электронных орбиталей.

Метод гибридизации электронных орбиталей (Л. Полинг).

1. Из s -, p - и d -электронных облаков атомов формируются смешанные (гибридные) облака, которые образуют химические связи, равные по своей энергии и имеющие определенное направление в пространстве.

2. При этом обеспечивается более полное взаимное перекрывание электронных облаков, т. е. образуются более прочные связи.

В зависимости от вида гибридизации в молекулах наблюдаются различные валентные углы между σ -связями (рис. 9).

Следует заметить, что в гибридизации участвуют и несвязывающие валентные электронные пары.

ПРИМЕР.

Образование молекулы аммиака NH_3 в результате sp^3 -гибридизации валентных электронных облаков азота приведено на рис. 10.

Теория отталкивания электронных пар валентных оболочек. Эта теория позволяет более точно предсказать пространственное расположение связей в молекулах, т. е. валентные углы.

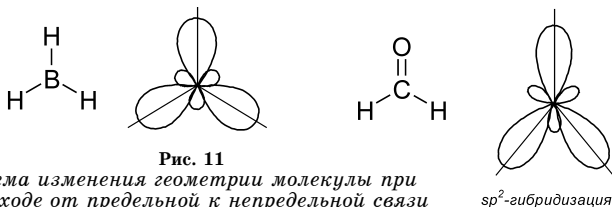
1. Валентные электронные пары взаимно отталкиваются, располагаясь таким образом, чтобы энергия молекулы или иона была минимальной.

2. Если все электронные пары одинаковы, то образуется молекула правильной формы. Если в молекуле есть несвязывающие валентные электронные пары, то они отталкиваются сильнее и искажают форму молекулы, увеличивая валентные углы.

3. Кратные связи также отталкиваются сильнее, увеличивая углы между связями.

ПРИМЕРЫ.

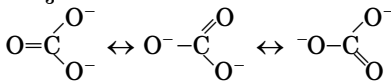
Молекула метана CH_4 (sp^3 -гибридизация углерода) имеет форму правильной пирамиды, поскольку все σ -связи (C–H-связи) одинаковы. Молекула воды (sp^3 -гибридизация кислорода) имеет форму неправильной пирамиды. Здесь в гибридизации участвуют несвязывающие валентные электронные пары кислорода, отталкивающиеся сильнее чем электронные пары у-связей. Аналогичное искажение наблюдается в молекуле муравьиного альдегида по сравнению с бороводородом в результате отталкивания кратных связей (рис. 11).



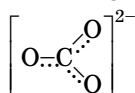
Метод наложения валентных схем. Этот метод применяется тогда, когда истинные свойства соединения и, соответственно, его строение оказываются промежуточными между отдельными схемами.

В этом случае используют следующие 2 способа изображения строения молекулы или иона:

Для иона CO_3^{2-}



или



Метод молекулярных орбиталей (метод МО). Этот метод является усовершенствованным методом валентных связей.

1. Из n валентных электронных облаков атомов образуется n электронных облаков молекулы, принадлежащих одновременно нескольким атомам.

2. Половина орбиталей молекулы являются связывающими (образуют связь), а половина — разрыхляющими (разрушают связь).

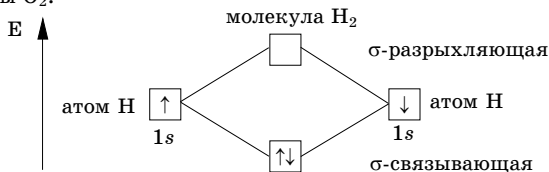
3. При заполнении молекулярных орбиталей электронами используются принцип минимальной энергии, принцип Паули и правило Хунда.

4. Связь образуется только тогда, когда число электронов на связывающих орбиталях больше, чем на разрыхляющих.

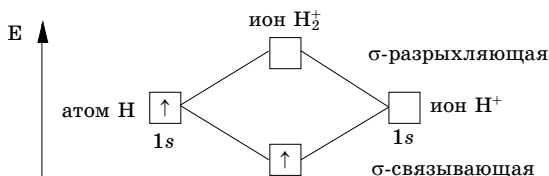
5. Кратность связи определяется по разности электронных пар на связывающих и разрыхляющих орбиталях, а магнитный момент молекулы — неспаренными электронами.

ПРИМЕРЫ.

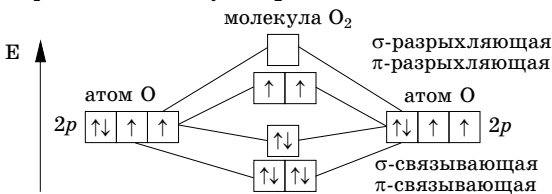
Образование молекулы H_2 по методу МО у иона H_2^+ и молекулы O_2 .



Образование иона H_2^+



Образование молекулы O_2



Кратность связи равна $(6-3)/2 = 2$. Молекула обладает магнитным моментом, так как у нее есть два неспаренных электрона, расположенных на разрыхляющих π -орбиталях.

В этом методе по аналогии с описанием состояния электронов в атоме с помощью функций Ψ , где каждая атомная орбиталь характеризуется определенным набором квантовых чисел, предложено таким же образом описывать и состояние электронов в молекуле.

Точное решение уравнения Шредингера для многоатомных молекул пока невозможно, поэтому предложено его приближенное решение в варианте линейной комбинации атомных орбиталей (метод МО ЛКАО).

Смысл данного приближения состоит в следующем. Пусть атомные электронные облака (орбитали) описываются функциями $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots$ Тогда молекулярное облако (молекулярная орбиталь) может быть представлено в виде их суммы с соответствующими коэффициентами:

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 \dots 31$$

При этом, поскольку каждая функция Ψ имеет определенное направление в пространстве, возможны 2 случая: одинаковое и противоположное направление функций 2 атомов Ψ_1, Ψ_2 (не путать с направлением спинов электронов!). В первом случае соответствующие функции складываются (облака перекрываются) и образуются связывающие орбитали, а во втором они взаимно вычитаются и образуются разрыхляющие орбитали.

4.3. ТИПЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Ковалентная связь (150–400 кДж/моль). Эта связь образуется общими валентными электронами 2 атомов за счет их обобществления. При этом у каждого из атомов формируется устойчивая электронная конфигурация по типу инертного газа.

Число общих электронных пар определяет валентность элемента в соединении.

Свойства ковалентной связи:

- высокоэнергетическая (прочная);
- насыщаемая. Число ковалентных связей у атома в соединении строго соответствует числу неспаренных электронов (см. дополнение);
- направленная. Между связями имеются определенные углы;
- может быть полярной и неполярной (см. ниже).

Кроме этого следует отметить, что данная связь имеет длину, определяемую расстоянием между ядрами атомов в молекуле, а также кратность (одинарная, двойная, тройная). В двух последних случаях кроме σ -связи

(перекрывание электронных облаков по линии, соединяющей ядра атомов,) образуются π -связи (перекрывание электронных облаков вне этой линии — см. рис. 8).

Если молекула состоит из атомов одного элемента, то ее электронные облака не смещены ни к одному из них, т. е. располагаются симметрично между атомами. Образуется неполярная связь.

Если молекула образована атомами разных элементов, то ее электронные облака располагаются асимметрично, ближе к атому более электроотрицательного элемента (получает избыточный отрицательный заряд, а другой атом — избыточный положительный заряд) и образуется полярная связь.

Приобретенные заряды — это эффективные заряды атомов в молекуле, которая в этом случае называется диполем. Полярность такой молекулы определяется ее дипольным моментом, который измеряется в дебаях ($1 D = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и рассчитывается по формуле:

$$\mu = ql, \quad (32)$$

где q — заряд электрона, l — расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле.

Дипольный момент — это количественная характеристика полярности молекулы.

ПРИМЕР.

Дипольный момент, равный нулю имеет, например, молекула углекислого газа². Дипольные моменты некоторых других молекул:

	H ₂ O	H ₂ O ₂	SO ₂	HF	HCl	HBr	HI
μ, D	1,85	2,26	1,67	1,92	1,04	0,29	0,36

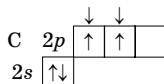
Как видно на примере галогеноводородов, дипольный момент молекулы возрастает с увеличением электроотрицательности элемента.

Вокруг полярной молекулы в пространстве возникает электромагнитное поле, напряженность которого прямо пропорциональна ее дипольному моменту. Полярные молекулы взаимно ориентируются в растворе, при этом повышаются температуры кипения и плавления веществ. Полярные молекулы обладают ионизирующим действием, т. е. облегчают распад электролитов на ионы.

² Дипольный момент отсутствует у молекул, где вектора магнитных моментов, связей при сложении взаимно сокращаются, например в PH₃, O₂.

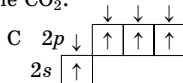
Образование ковалентных связей между двумя (и не только) атомами, как правило, происходит за счет уже имеющихся электронных вакансий.

Например, в молекуле CO:



Однако бывают случаи, когда ковалентные связи образуются и в результате возбуждения электронов с переходом их на более высокий энергетический подуровень, что оказывается в данном случае энергетически выгодным в связи с образованием дополнительных связей (см. «Электронные конфигурации атомов»).

Например, в молекуле CO₂:



Донорно-акцепторная связь (200–400 кДж/моль) — это один из механизмов образования ковалентной связи.

Ковалентная связь образуется за счет обобществления двумя атомами валентной электронной пары, принадлежащей только одному из них (неподеленной валентной электронной пары). Атом, предоставляющий свободную валентную орбиталь и принимающий на нее электроны, называется акцептором, а предоставляющий электронную пару — донором.

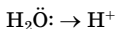
ПРИМЕР.

Образование катиона аммония NH₄⁺.



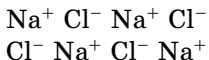
Такие связи характерны для комплексных соединений (см. главу «Комплексные соединения»), которые образуют, главным образом, переходные металлы (акцепторы электронной пары) и неметаллы (доноры электронной пары). Следовательно, это пример ковалентной связи, образующейся между атомами металла и неметалла.

Существование иона гидроксония H₃O⁺ в водных растворах кислот объясняется образованием донорно-акцепторной связи между кислородом молекулы воды (донор электронной пары) и катионом водорода (акцептор электронной пары).



Ионная связь (600–800 кДж/моль) образуется в результате перехода валентных электронов от одного атома

(металла) к другому (неметаллу) и последующего притяжения противоположно заряженных ионов с образованием устойчивой молекулы или ионной решетки кристалла, например в кристалле NaCl:



Эту связь можно рассматривать как крайний случай полярной ковалентной связи, так как перешедшие электроны тем не менее оказываются в общем пользовании двух элементов. При образовании связи происходит перекрывание валентных электронных облаков со значительным смещением электронной плотности образовавшегося облака к атому неметалла.

Отметим, что свободные ионы существуют только в растворе, где они также могут взаимодействовать друг с другом.

Свойства ионной связи:

- высокоэнергетическая (прочная в кристалле);
- не обладает насыщенностью, поскольку возможно взаимодействие данного иона с различным числом противоположно заряженных ионов;
- не обладает направленностью в пространстве, поскольку возможен подход противоположно заряженного иона к данному с любой стороны с последующим их взаимодействием (в растворе).

Металлическая связь (100–800 кДж/моль) образуется в металлах за счет обобществления большим количеством атомов своих внешних подвижных валентных электронов. Такие электроны, слабо связанные с ядром, образуют единое электронное облако («электронный газ»), которое находится в общем пользовании всех ядер, осуществляя их связь.

Свойства металлической связи:

- высокоэнергетическая (прочная);
- ненасыщаемая;
- ненаправленная.

Из представленного определения следует, что эта связь сродни ковалентной неполярной, только общее электронное облако находится в поле большого количества атомов, а сами электроны обладают значительной под-

вижностью, определяя многие свойства металлов, например, тепло- и электропроводность.

Таким образом, все типы внутримолекулярных связей образованы по единому механизму — путем перекрывания валентных электронных облаков атомов, вызванного стремлением атомов получить устойчивую оболочку по типу инертного газа.

4.4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Водородная связь (10–50 кДж/моль) бывает внутри- или межмолекулярной.

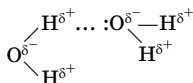
Водородная связь образуется, когда атом водорода одной молекулы (одной группы в молекуле), связанный с сильно электроотрицательным элементом, взаимодействует с атомом сильно электроотрицательного элемента другой молекулы (другой группы в молекуле).

Соединения, способные к образованию водородных связей: H_2O , HF , HCl , H_2S , NH_3 .

Атом водорода одной молекулы, имеющий дефицит электронной плотности, может принять на себя часть электронной плотности (неподеленной валентной электронной пары) сильно электроотрицательного элемента другой молекулы с образованием по донорно-акцепторному механизму слабой водородной связи.

ПРИМЕР.

Образование водородных связей между молекулами воды.

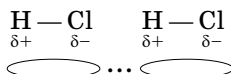


В результате образуются ассоциаты молекул, что приводит к повышению температуры кипения и плавления воды.

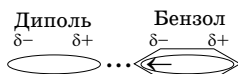
Силы Ван-дер-Ваальса (5–10 кДж/моль). Это слабые взаимодействия, действующие на больших расстояниях. При большом числе таких взаимодействий они могут оказывать существенное влияние на свойства соединений.

К таким взаимодействиям относятся:

а) ориентационные взаимодействия — электростатические взаимодействия между молекулами, имеющими дипольный момент, например:



б) индукционные взаимодействия — это электростатические взаимодействия диполей с индуцированными диполями. Последние, как правило, образуются молекулами, способными к поляризации, т. е. к образованию диполя под влиянием внешних полей, например:



в) дисперсионные взаимодействия — это электростатические взаимодействия мгновенных диполей, образованных в результате перераспределения электронной плотности в молекулах. Мгновенное нарушение равномерного распределения электронной плотности наблюдается в любой частице (молекуле, ионе, атоме). Оно вызвано движением электронов (пульсация электронных облаков) и ядер.

Особую роль такие взаимодействия играют в жидкостях и кристаллах.

Вклад различных межмолекулярных сил (сил Ван-дер-Ваальса) в энергию межмолекулярного взаимодействия некоторых соединений представлен в таблице 3.

Видно, что увеличение полярности молекулы приводит к возрастанию вклада ориентационных взаимодействий и уменьшению доли дисперсионных сил.

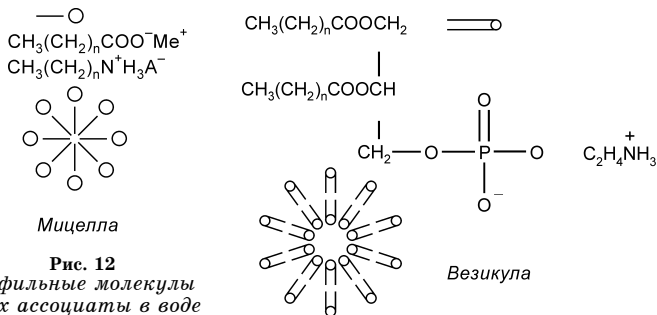
Таблица 3

Вклад отдельных составляющих в полную энергию межмолекулярного взаимодействия

Вещество	Электрический момент диполя, 10^{29} , Кл·м	Эффект, кДж/моль		
		Ориентационный	Индукционный	Дисперсионный
H ₂	0	0	0	0,17
HI	1,25	0,58	0,295	60,47
HBr	2,57	1,09	0,71	28,42
HCl	3,40	3,34	1,003	16,72
NH ₃	4,95	13,28	1,55	14,72
H ₂ O	6,07	36,32	1,92	8,98

***p*-π, π-π-взаимодействия** *p*- или π-электронов одних, соответственно, атомов или молекул с π-электронами других молекул с образованием ассоциатов характерны для растворов главным образом органических соединений.

Гидрофобные взаимодействия — это результат вытеснения неполярных (малополярных, дифильных) молекул из среды полярных молекул. Оно вызвано выгодностью контактов полярных молекул с полярными (см. ориентационные взаимодействия) и невыгодностью их контактов



с неполярными молекулами или их неполярными фрагментами. Такие взаимодействия характерны для водных растворов мыл, жиров, липидов, где в результате их вытеснения из воды образуются ассоциаты дифильных молекул (мицеллы, липосомы — рис. 12).

4.5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Знание механизма образования конкретных связей необходимо для понимания процессов, протекающих в биологических системах. В частности, вторичная и третичная структуры белков определяются образованием большого числа внутримолекулярных водородных связей. Анестетики, например, также способны к образованию водородных связей с белками. Это вызывает нарушение структуры белков и их функций. Например, анестетики: CHCl_3 , CF_3CHClBr , $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CHCl}_2$ нарушают функции белков, являющихся ионными каналами в мембранах.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

При рассмотрении различных типов химических соединений в ряде случаев мы встречаемся с молекулами, имеющими достаточно сложную структуру, т. е. комплексными соединениями, например: $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Комплексными соединениями (комплексами) называются сложные составные химические вещества, образующиеся за счет донорно-акцепторных связей.

Эти вещества составляют в неорганической химии наиболее обширный класс. Их строение и свойства объясняет координационная теория, предложенная А. Вернером (1893).

Основные положения координационной теории Вернера.

1. Комплексообразователем или центральным ионом (атомом) называется атом или ион (обычно катион металла), формирующий структуру комплекса и занимающий в ней центральное место.

2. Лигандами называются ионы или молекулы, расположенные непосредственно (координированные) вокруг центрального иона или атома. Вместе с комплексообразователем они образуют внутреннюю координационную сферу комплекса, которая определяет свойства этого соединения.

По числу мест, которые занимают лиганды в координационной сфере комплекса, они подразделяются на моно-, би- и полидентатные.

3. Остальные ионы и молекулы составляют внешнюю координационную сферу комплекса.

4. Координационное число комплекса — это число лигандов (в расчете на монодентатные), находящихся в его внутренней сфере.

5. Внутренняя сфера сохраняет стабильность при растворении комплекса (неионогенна), а внешняя легко отщепляется (ионогенна).

6. Заряд комплексного иона равен сумме зарядов составляющих его простых ионов.

Рассмотрим эти положения на примере $K_3[Al(OH)_6]$. Здесь комплексообразователем является катион Al^{3+} , координационное число которого равно 6; лиганды — гидроксид-анионы (OH^-). Вместе с алюминием они составляют внутреннюю координационную сферу комплекса $[Al(OH)_6]^{3-}$, или комплексный анион, заряд которого равен сумме зарядов образующих его простых ионов. Остальные ионы (K^+) образуют внешнюю координационную сферу. В процессе диссоциации комплексной соли в первую очередь отщепляются катионы внешней сферы, а внутренняя сфера сохраняется неизменной.

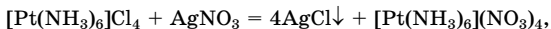


Как будет показано ниже, диссоциация внешней сферы протекает по типу сильных электролитов, а внутренней — по типу слабых электролитов.

Ионы и молекулы, находящиеся во внешней сфере комплекса, легко определяются различными методами, например, с помощью химических реакций.

ПРИМЕР.

Хлорид-анионы внешней сферы легко осаждаются солями серебра:



а внутренней — нет, например в молекуле $K_2[PtCl_6]$. Следовательно, данным методом можно качественно и количественно определять хлорид-анионы во внешней сфере комплексов.

Для определения количества ионов во внешней сфере комплекса можно использовать также электрохимические методы, например, измерение электропроводности раствора, которая пропорциональна числу заряженных частиц в нем. Строение комплексных соединений анализируют рентгеноструктурным и другими методами.

Как было установлено в работах Вернера и других ученых, координационное число комплекса в значительной степени определяется зарядом центрального иона. Для соответствующих зарядов комплексообразующих ионов были найдены следующие координационные числа:

заряд центрального иона:	+1	+2	+3	+4
координационное число:	2	4,6	4,6	8

Правило Вернера.

В координационно-насыщенных комплексных соединениях координационное число центрального иона-комплексообразователя, как правило, равно его удвоенному заряду.

Следует заметить, что во многих случаях мы встречаемся с координационно-ненасыщенными соединениями, т. е. такими, в которых количество лигандов во внутренней сфере меньше предельного значения для данного комплексообразующего иона.

ПРИМЕР.

Рассмотрим комплексные соли, образуемые гидроксидом алюминия со щелочами:

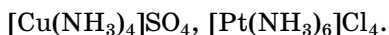
- $K[Al(OH)_4]$ — координационно-ненасыщенный комплекс;
- $K_3[Al(OH)_6]$ — координационно-насыщенный комплекс.

Следовательно, координационное число не является строго определенной величиной для данного атома или иона. Оно зависит от природы лиганда, его электродонорных свойств, от агрегатного состояния комплекса, от концентрации, pH, температуры и других внешних факторов. В частности, увеличение концентрации лигандов в растворе приводит к образованию комплексов с большим координационным числом (см. приведенный выше пример).

5.2. ТИПЫ И НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСОВ

1. Комплексы с монодентатными лигандами

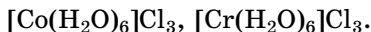
- Аммиакаты. Лиганд — NH_3 :



- Амминаты. Лиганды — RNH_2 , NH_2R , $NH_2R'NH_2$:

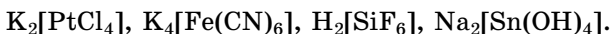


- Аквакомплексы. Лиганд — H_2O :



Последние не надо путать с кристаллогидратами, где молекулы воды не связаны донорно-акцепторными связями с центральным ионом, т. е. легко отщепляются от соответствующего соединения.

- Ацидокомплексы. Лиганды — кислотные остатки или гидроксид-анион:

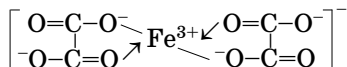


Кроме указанных основных классов существуют смешанные или переходные комплексы.

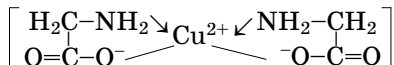
2. Комплексы с полидентатными лигандами

К этим соединениям относятся циклические или хелатные комплексы («хилос» — клешня), которые содержат би- или полидентатные лиганды.

Например, комплекс Fe^{3+} со щавелевой кислотой $\text{HOOC}-\text{COOH}$:



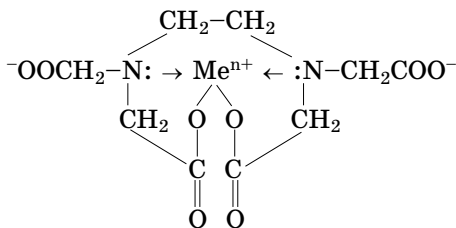
Комплекс Cu^{2+} с глицином:



Стрелками показаны донорно-акцепторные связи.

К этой группе комплексов относятся внутрикомплексные соединения, т. е. такие, в которых один полидентатный лиганд (комплексон) связывает катион-комплексобразователь в циклическое соединение.

Например, комплекс металла с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА или «Трилон Б»):



Особенно прочными являются соединения комплексонов с ионами металлов, в которых образуются пяти- и шестичленные циклы (см. последний пример).

Все перечисленные типы комплексов являются одноядерными. Кроме этого существуют полиядерные комплексы, образованные несколькими комплексообразователями со своими и общими лигандами. Встречаются также комплексы кластерного типа, которые имеют многослойную структуру.

5.3. НАЗВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Правило.

Название комплекса всегда начинается с названия аниона, простого или комплексного.

Далее порядок следующий.

1. В комплексном анионе назвать анионы внутренней сферы (хлоро-, циано-, гидроксо-) и их число (моно-, ди-, три-, тетра-).
2. Назвать нейтральные молекулы во внутренней сфере (аммин-, аква-) и их число.
3. Назвать центральный ион-комплексообразователь и его степень окисления.

Правило.

Если комплексный ион является катионом, то используют русское название центрального иона (железо, медь), а если комплексный ион — анион, то латинское с окончанием «ат», «ит» (феррат, куприт) или «овая» в случае кислоты.

Далее следует назвать ионы внешней сферы.

ПРИМЕРЫ.

$K[Fe(NH_3)_2(CN)_4]$ — тетрацианодиамиинферрат (III) калия,
 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — сульфат тетраамминмеди (II),
 $H_2[Pt(CN)_6]$ — гексациано платиновая (IV) кислота.

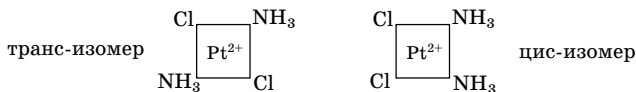
5.4. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Двухлигандные комплексы, например $[Ag(NH_3)_2]Cl$ — хлорид диамиинсеребра.

Такие комплексы (комплексные ионы) имеют линейную структуру: $NH_3-Ag^+-NH_3$.

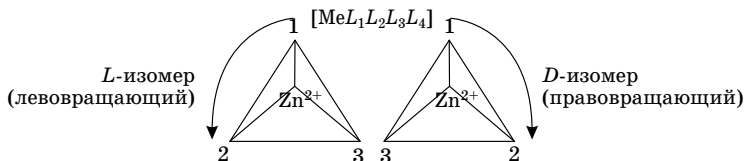
2. Четырехлигандные комплексы. Такие комплексы могут иметь плоскую структуру, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминплатина (II).

В этом случае они обладают геометрической изомерией:



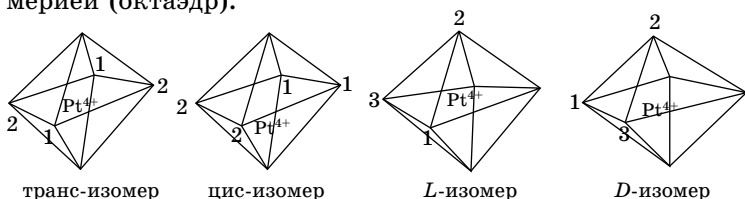
Четырехлигандные комплексы могут иметь пространственную структуру (тетраэдр), например $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид тетраамминцинка.

Такие комплексы обладают оптической изомерией (способностью вращать плоскость поляризации света), если имеют хотя бы три различных лиганда.



3. Шестилигандные комплексы, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ — хлорид тетраамминплатины (VI).

Эти комплексы имеют пространственную структуру, способную обладать и геометрической и оптической изомерией (октаэдр).



5.5. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

Электростатическая модель.

Положительно заряженный катион металла притягивает отрицательно заряженные анионы или полярные молекулы.

При этом учитывается объем лигандов. Эта модель связывает координационное число с зарядом центрального

иона, его размером, но не рассматривает его специфики в отношении лигандов.

Поляризационная модель.

Небольшие многозарядные катионы d-элементов оказывают поляризующее действие на легко поляризуемые ионы и молекулы лигандов.

Эта модель объясняет устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства компонентов, но не дает объяснения их строения, реакционной способности, окраски, магнитных свойств и т. п.

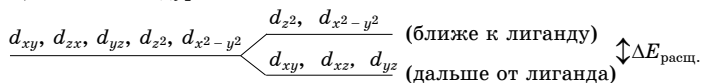
Теория кристаллического поля.

Лиганды неодинаково воздействуют на d-орбитали комплексообразователя: чем ближе его орбиталь к лиганду, тем больше возрастает ее энергия при взаимодействии с лигандом, т. е. в поле лигандов наблюдается расщепление d-подуровня центрального иона (атома).

В основе этой теории — электростатические взаимодействия, но с учетом влияния лигандов на энергетические состояния электронов центрального иона (атома).

ПРИМЕР.

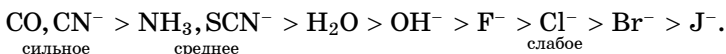
Для шестилигандного комплекса наблюдается следующее расщепление d-подуровня:



Энергия расщепления — это разность энергий подуровней, образующихся в результате расщепления.

Ее величина зависит от природы центрального иона и лигандов, а также от их количества и пространственного строения комплекса. Энергию расщепления определяют по спектрам комплексов.

«Спектрохимический ряд» — расположение лигандов в порядке уменьшения их расщепляющего действия (энергии расщепления):



Этот ряд может несколько изменяться при изменении природы комплексообразователя.

Метод валентных связей. (Основные положения смотри в разделе «Химическая связь»)

1. *Донорно-акцепторная связь в комплексах образуется за счет объединения неподеленной валентной пары электронов атома лиганда и вакантной орбитали комплексообразователя путем взаимного перекрывания облаков, в результате чего эта пара становится общей для обоих атомов.*

2. *Пространственное строение комплекса связано с типом гибридизации валентных электронных облаков комплексообразователя.*

ПРИМЕРЫ.

Стрелками показаны орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании донорно-акцепторных связей, в скобках — структура комплекса (см. раздел «Строение комплексных соединений»).

Ag^+ : $5s \uparrow$ $4p \uparrow \uparrow \uparrow$ sp -гибридизация (линейная молекула)

Zn^{2+} : $4s \uparrow$ $4p \uparrow \uparrow \uparrow$ sp^3 -гибридизация (тетраэдр)

Pt^{2+} : $5d \uparrow$ $6s \uparrow$ $6p \uparrow \uparrow \uparrow$ dsp^3 -гибридизация (квадрат)

Pt^{4+} : $5d \uparrow \uparrow \uparrow$ $6s \uparrow$ $6p \uparrow \uparrow \uparrow$ d^2sp^3 -гибридизация (октаэдр)

Метод валентных связей объясняет координационные числа и геометрию комплексов, их магнитные свойства. Однако он не объясняет их спектры, а также образование комплексов кластерного типа.

Метод молекулярных орбиталей (Основные положения см. в разделе «Химическая связь»)

1. Образование молекулярных орбиталей ($n/2$ связывающих и $n/2$ разрыхляющих) происходит из n валентных атомных орбиталей.

В комплексах образуются многоцентровые делокализованные орбитали (по типу бензола).

2. Молекулярные орбитали заполняются в соответствии с принципом минимальной энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

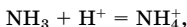
Этот метод объясняет образование комплексов кластерного типа («сендвичевых комплексов») — например, в случае бензола — передачей им своих π -электронов на вакантные орбитали комплексообразователя с образованием общих для бензола и центрального иона (атома) электронных облаков.

5.6. ВЗАИМОВЛИЯНИЕ В КОМПЛЕКСАХ

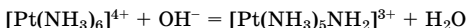
Взаимодействие лигандов с комплексообразователем вызывает перераспределение электронной плотности между центральным ионом и лигандами. В результате изменяются их свойства.

ПРИМЕР.

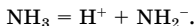
Аммиак проявляет в воде основные свойства:



но в комплексах лиганд-аммиак ведет себя как кислота:



или



Это объясняется тем, что электронная плотность азота аммиака в комплексе смещена к катиону платины, что ослабляет связь азота с водородом и облегчает отщепление протона.

При образовании комплексов изменяются и свойства комплексообразователя. В частности, за счет увеличения электронной плотности уменьшается его окислительная и возрастает восстановительная активность.

ПРИМЕР.

Стандартный электродный потенциал катиона железа в растворе:

$$\frac{E^0_{\text{Fe}^{3+}}}{\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В},$$

но в составе комплекса он заметно снижается:

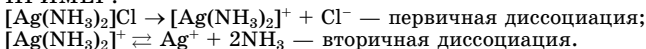
$$\frac{E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 0,36 \text{ В}.$$

Следовательно, окислительная активность катиона железа Fe^{3+} уменьшается.

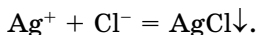
5.7. ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ

Диссоциация комплексов складывается из диссоциации их наружной сферы (первичная диссоциация) и внутренней сферы (вторичная диссоциация). В первом случае комплексы диссоциируют подобно сильным электролитам с сохранением комплексного иона, во втором — происходит обратимый распад комплексного иона по типу слабого электролита.

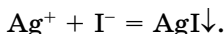
ПРИМЕР.



О протекании первичной диссоциации в указанном комплексе свидетельствует качественная реакция на хлорид-ион, например, с солями серебра:



На вторичную диссоциацию указывает образование осадка серебра с солями йодистоводородной кислоты,



В то же время с солями хлористоводородной кислоты такая реакция не идет из-за более высокого произведения растворимости хлорида серебра по сравнению с йодидом серебра. Это свидетельствует о протекании вторичной диссоциации в очень низкой степени.

Вторичная диссоциация является равновесной и, следовательно, подчиняется закону действующих масс, т. е. для нее может быть записана константа равновесия. Такая константа называется константой нестойкости комплекса. Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приведены в таблице 4.

ПРИМЕР.

Для приведенного выше комплексного иона:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 7 \cdot 10^{-8}.$$

Т а б л и ц а 4

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексообразователь	Уравнение диссоциации комплексных ионов	$K_{\text{н}}$
Ag^+	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Cd^{2+}	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
Co^{2+}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2 \cdot 10^{-13}$
	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-28}$
Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$
Fe^{2+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$

Видно, что константа нестойкости комплексного иона очень мала. Поскольку она является отношением концентраций продуктов распада комплекса к равновесной концентрации комплексного иона, то столь низкая ее величина свидетельствует о низкой степени диссоциации комплекса.

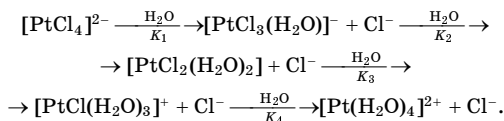
Величина, обратная константе нестойкости комплекса, называется его константой устойчивости.

$$K_y = 1/K_n. \quad (33)$$

Поскольку комплексные ионы всегда содержат несколько лигандов, реально их диссоциация протекает ступенчато и каждая стадия определяется своей константой равновесия.

ПРИМЕР.

Диссоциация $[\text{PtCl}_4]^{2-}$



Важно отметить, что $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$.

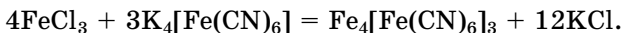
5.8. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

Комплексные соединения получают с помощью следующих реакций.

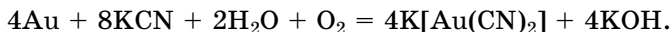
1. Реакции присоединения, например:



2. Реакции обмена, например:



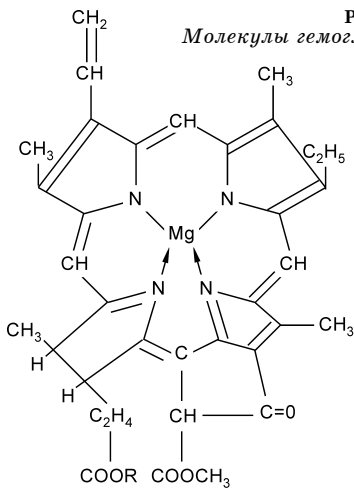
3. Реакции окисления–восстановления, например:



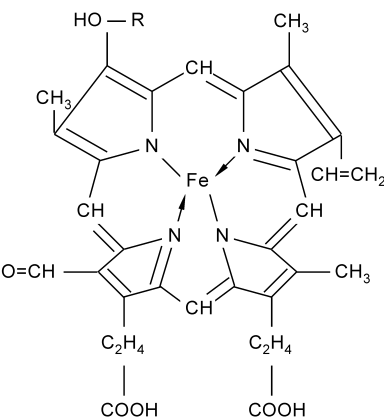
5.9. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ, ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Комплексные соединения применяют в аналитических цепях для определения и разделения ионов в растворе. В частности, многие из комплексонов связывают только один или определенную группу ионов, что важно для отделения этих ионов.

Рис. 13
Молекулы гемоглобина и хлорофилла



Хлорофилл



Гем (цитогем)

Комплексоны используют в экологических целях для очистки воды от токсичных ионов. В присутствии комплексонов растворяются многие малорастворимые соли (CaSO_4 , BaSO_4), что позволяет переводить их в раствор.

Исключительно важную роль играют комплексы в организме. У растений, например, комплексом магния является хлорофилл, столь необходимый для реакции фотосинтеза (рис. 13). Гем крови животных — это комплекс железа, обеспечивающий связывание и перенос кислорода в организме. Огромное число биологических катализаторов — ферментов также является комплексами, содержащими катионы различных металлов — главным образом микроэлементов.

ГЛАВА 6

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Материя находится в постоянном движении, мерой которого является энергия.

Термодинамика — наука об энергетике различных процессов. Химическая термодинамика — наука об энергетике химических процессов, о превращении энергии химической реакции в работу, тепло и о законах этих превращений.

Тепловой эффект реакции (Q , кДж) — количество выделившегося или поглощенного в результате реакции тепла.

Экзотермическая реакция — реакция, протекающая с выделением тепла.

При этом система расходует энергию, т. е. ее энергия уменьшается.

$$\left\{ \begin{array}{l} A + B = AB + Q_{\text{термохим.}} \text{ — по термохимической системе знаков.} \\ A + B - Q_{\text{термодин.}} = AB \text{ — по термодинамической системе знаков.} \end{array} \right.$$

Эндотермическая реакция — реакция, протекающая с поглощением тепла.

При этом система получает дополнительную энергию, т. е. ее энергия возрастает.

$$\left\{ \begin{array}{l} A + B = AB - Q_{\text{термохим.}} \text{ — по термохимической системе знаков.} \\ A + B + Q_{\text{термодин.}} = AB \text{ — по термодинамической системе знаков.} \end{array} \right.$$

Таким образом, термохимическая теплота равна термодинамической теплоте, взятой с противоположным знаком.

$$Q_{\text{термохим.}} = -Q_{\text{термодин.}} \quad (34)$$

Система — совокупность веществ, реально или условно выделенных из окружающей среды.

Изолированная система — система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

Закрытая система — система, которая обменивается с окружающей средой только энергией.

Открытая система — система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Равновесная система — система, свойства или параметры которой одинаковы во всех ее точках и не изменяются самопроизвольно.

Процесс — это переход системы из одного состояния в другое. *Изохорным* называется процесс, протекающий без изменения объема системы. *Изобарным* называется процесс, протекающий при постоянном давлении. *Изотермическим* называется процесс, протекающий при постоянной температуре.

Состояние системы характеризуется набором ее параметров: химический состав, объем, температура, давление и др.

Стандартное состояние системы — наиболее устойчивое ее состояние в стандартных условиях ($p = 1$ атм, $T = 298$ К, $C = 1$ моль/л). Оно обозначается ноликом вверху у символа, в отличие от нормального состояния, где нолик внизу. Например, V^0 — объем в стандартных условиях, V_0 — объем в нормальных условиях.

При изменении параметров системы изменяется ее поведение. Это описывается функцией состояния.

Функция состояния системы — определенный закон, описывающий поведение определенной системы в определенных условиях при изменении ее параметров (уравнение, связывающее параметры системы, — см., например, уравнение 19 Клапейрона–Менделеева).

Изменение функции состояния системы определяется начальным и конечным состояниями системы.

6.2. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Внутренняя энергия (U , кДж/моль) — функция состояния системы, являющаяся совокупностью всех видов энергии составляющих ее частиц.

Внутренняя энергия равновесной системы складывается из суммы кинетической энергии движения ее частиц (поступательное, вращательное, колебательное) и потенциальной энергии их взаимодействия.

Полная энергия системы, например, физического тела, определяется его внутренней энергией и собственной энергией тела, связанной с его массой покоя.

Первое начало термодинамики (см. закон сохранения энергии).

Энергия не возникает из ничего и не исчезает, а только переходит из одного вида в другой.

Это начало постулирует невозможность вечного двигателя первого рода, т. е. осуществление работы без расхода энергии.

Изменение внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое не зависит от пути процесса, а определяется только ее начальным и конечным состояниями.

$$\Delta U = U_{\text{кон.}} - U_{\text{нач.}} \quad (35)$$

Это положение показывает, что внутренняя энергия является функцией состояния системы.

1 следствие первого начала термодинамики.

В случае неизолированной системы изменение внутренней энергии равно поглощенной теплоте минус совершенная ею работа.

$$\Delta U = Q_{\text{термодин.}} - A. \quad (36)$$

Отсюда

$$Q = \Delta U + A. \quad (37)$$

Если система не совершает работу ($A = 0$), то мы имеем два случая.

1. При постоянном объеме системы, т. е. в случае изохорного процесса:

$$\Delta U = Q_V = \nu C_V RT, \quad (38)$$

где C_V — теплоемкость системы при постоянном объеме.

Теплоемкость — количество энергии, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 градус.

Из уравнения 36 следует, что изменение внутренней энергии равно тепловому эффекту изохорного процесса.

2. При постоянном давлении, т. е. в изобарном процессе:

$$Q_p = \nu C_p RT = \Delta H \text{ (см. ниже),} \quad (39)$$

где C_p — теплоемкость системы при постоянном давлении.

2 следствие первого начала термодинамики

Внутренняя энергия изолированной системы постоянна:

$$\Delta U_{\text{изол.}} = 0.$$

6.3. ЭНТАЛЬПИЯ

Из 1-го следствия первого начала термодинамики следует, что поглощенное системой тепло расходуется на увеличение внутренней энергии и совершение ею работы (см. уравнение 37):

$$Q = \Delta U + A.$$

Нагревание системы (поглощение Q) приводит в первую очередь к ее расширению, т. е. осуществляется работа расширения, которая в изобарном процессе равна:

$$A_p = p\Delta V. \quad (40)$$

Тогда

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (41)$$

Эта величина называется теплосодержанием системы, или ее энтальпией (изменением энтальпии).

Энтальпия (H , кДж/моль) — функция состояния системы, равная ее внутренней энергии плюс работа расширения (или сжатия):

$$H = U + pV. \quad (42)$$

В случае изобарного процесса (при $p = \text{const}$):

$$\Delta H_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (43)$$

Запишем для термодинамической теплоты процесса (см. уравнение 39):

$$Q_p = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta H_p. \quad (44)$$

Таким образом, изменение энтальпии равно тепловому эффекту изобарного процесса.

Когда $\Delta H_p > 0$ — процесс протекает с поглощением тепла (энергия системы возрастает), т. е. является эндотермическим.

$$Q_{\text{термодин.}} > 0, Q_{\text{термохим.}} < 0.$$

Когда $\Delta H_p < 0$ — процесс протекает с выделением тепла (энергия системы уменьшается), т. е. является экзотермическим.

$$Q_{\text{термодин.}} < 0, Q_{\text{термохим.}} > 0.$$

Заметим, что определение абсолютных значений внутренней энергии и энтальпии системы невозможно, поскольку не существует точки отсчета (такого состояния системы, когда они равны нулю). Поэтому в расчетах используют изменения этих функций: ΔU и ΔH (табл. 5).

Таблица 5

Стандартные энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования некоторых веществ при 273 К

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К	ΔG^0 , кДж/моль
Al ₂ O ₃ (к)	–1676,0	50,9	–1582,0
С (графит)	0	5,7	0
CO (г)	–110,5	197,5	–137,1
CO ₂ (г)	–393,5	213,7	–394,4
CaCO ₃ (к)	–1207,0	88,7	–1127,7
CaCl ₂ (к)	–785,8	113,8	–750,2
CaF ₂ (к)	–2114,6	68,9	–1161,9
Ca ₃ N ₂ (к)	–431,8	105	–368,6
CaO (к)	–635,5	39,7	–604,2
Ca(OH) ₂ (к)	–986,6	76,1	–896,8
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cl ₂ O (г)	76,6	266,2	94,2
ClO ₂ (г)	105,0	257,0	122,3
Cr ₂ O ₃ (к)	–1440,6	81,2	–1050,0
CuO (к)	–162,0	42,6	–129,9
FeO (к)	–264,8	60,8	–244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	–822,2	87,4	–740,3
Fe ₃ O ₄ (к)	–1117,1	146,2	–1014,2
H ₂ (г)	0	130,5	0

Продолжение табл. 5

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К	ΔG^0 , кДж/моль
HBr (г)	-36,3	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8
KClO ₃ (к)	-391,2	143,0	-289,9
MgCl ₂ (к)	-641,1	89,9	-591,6
Mg ₃ N ₂ (к)	-461,1	87,9	-400,9
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₃ (к)	-365,4	151	-183,8
NH ₄ Cl (к)	-315,39	94,56	-343,64
N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₃ (г)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	303,8	98,4
N ₂ O ₅ (к)	-42,7	1,8	114,1
NaOH (к)	-426,6	64,18	-377,0
NaCl (к)	-410,9	72,36	-384,0
NiO ₂ (к)	-239,7	38,0	-211,6
O ₂ (г)	0	205,0	0
OF ₂ (г)	5,1	247,0	42,5
P ₂ O ₃ (к)	-820	173,5	—
P ₂ O ₅ (к)	-1492	114,5	-1348,8
PbO (к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO ₂ (к)	-276,6	74,9	-218,3
S (ромб)	0	31,88	0
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2
SiO ₂ (к)	-859,3	42,09	-803,75
SnO (к)	-286,0	56,5	-256,9
SnO ₂ (к)	-580,8	52,3	-519,3

6.4. ЗАКОНЫ ТЕРМОХИМИИ

Раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты процессов, называется термохимией. Рассмотрим основные законы термохимии.

Закон Лавуазье–Лапласа (1780).

Теплота, необходимая для разложения химического соединения, равна теплоте его образования.

Теплотой (энтальпией) образования соединения называется изменение энтальпии системы при образовании 1 моль этого соединения из простых веществ.

При этом считается, что стандартная энтальпия образования простого вещества равна нулю.

Закон Гесса (1840).

Тепловой эффект химической реакции (при V или $p = \text{const}$) зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути реакции.

В случае изобарного процесса (см. уравнение 44):

$$\Delta H_{\text{р-ии}} = \Delta H_{\text{кон.}} - \Delta H_{\text{нач.}} \quad (45)$$

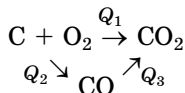
В случае изохорного процесса (см. уравнение 35):

$$\Delta U_{\text{р-ии}} = \Delta U_{\text{кон.}} - \Delta U_{\text{нач.}}$$

1 следствие закона Гесса.

Тепловой эффект получения определенного количества вещества из данных исходных соединений не зависит от способа получения.

Рассмотрим, например, изменение энтальпии (тепловые эффекты) при протекании реакции окисления углерода.



В этом случае:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 \text{ или } \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

2 следствие закона Гесса.

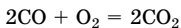
Изменение стандартной энтальпии в ходе реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции минус сумма стандартных

энтальпий образования исходных веществ (или сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ минус сумма стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции).

$$\Delta H_{p-ии}^{\circ} = \Sigma \Delta H_{обр.(прод.)} - \Sigma \Delta H_{обр.(исх.)}. \quad (46)$$

ПРИМЕР.

В случае реакции окисления оксида углерода (II):



$$\Delta H_{p-ии}^{\circ} = 2\Delta H_{CO_2}^{\circ} - 2\Delta H_{CO}^{\circ} - \Delta H_{O_2}^{\circ}.$$

Так как энтальпия образования простого вещества равна нулю, т. е. $\Delta H_{O_2}^{\circ} = 0$, то $\Delta H_{p-ии}^{\circ} = \Delta H_{CO_2}^{\circ} - \Delta H_{CO}^{\circ}$.

Расчет изменения энтальпии в процессе реакции можно проводить также исходя из энтальпий сгорания веществ:

$$\Delta H_{p-ии}^{\circ} = \Sigma \Delta H_{сгор.(исх.)} - \Sigma \Delta H_{сгор.(прод.)}. \quad (47)$$

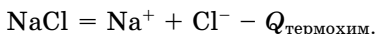
6.5. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Из первого начала термодинамики вытекает, что в изолированных системах процесс может протекать самопроизвольно только за счет энергии самой системы, т. е. в самопроизвольном процессе энергия самой системы должна уменьшаться переходя в другие виды энергии и в работу.

$$\Delta U < 0 \text{ или } \Delta H < 0. \text{ При этом } Q_{\text{термохим.}} > 0.$$

Следовательно, исходя из первого начала термодинамики, самопроизвольно должны протекать только экзотермические реакции. Вместе с тем в химии известны эндотермические реакции, протекающие самопроизвольно.

Рассмотрим, например, реакцию диссоциации хлорида натрия, протекающую самопроизвольно в процессе его растворения:



Причину протекания таких процессов рассматривает второе начало термодинамики. В его основе два постулата.

Постулат Томсона.

Теплота наименее нагретого тела системы не может быть источником работы в циклическом процессе.

Постулат Клаузиуса.

Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому.

Эти постулаты говорят о том, что невозможно создать двигатель, работающий за счет энергии самого холодного тела системы (вечный двигатель второго рода).

Второе начало термодинамики связано со следующими понятиями: вероятность состояния или процесса, энтропия состояния и ее изменение в ходе процесса.

Вероятность состояния системы характеризуется числом способов, с помощью которых это состояние может быть реализовано.

Рассмотрим это на модели: распределение четырех меченых шариков по двум различным ячейкам (рис. 14).

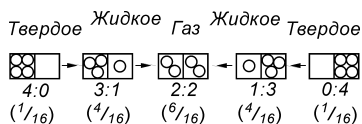


Рис. 14
К понятию
вероятности
состояния системы

Если каждый шарик пометить, то число способов, с помощью которых можно реализовать каждое распределение (состояние) соответственно равно:

(а) — 1, (б) — 4, (в) — 6, (г) — 4, (д) — 1

за счет перестановки между собой шариков, находящихся в различных ячейках. Всего 16 способов. Следовательно, вероятность каждого распределения (каждого состояния системы) соответственно равна:

(а) — $1/16$, (б) — $4/16$,
(в) — $6/16$, (г) — $4/16$, (д) — $1/16$.

Видно, что наибольшую вероятность $6/16$ имеет равномерное (неупорядоченное) распределение шариков (в) 2:2, а наименьшую $1/16$ — неравномерные (упорядоченные) (а) 0:4 и (д) 4:0.

Термодинамическая вероятность (W , безразмерная величина) является мерой неупорядоченности (беспорядка) системы. Она определяет устойчивость данного состояния при случайных изменениях внутри системы.

Таким образом, наиболее устойчивым с точки зрения термодинамической вероятности является состояние (в) — аналог газа, менее устойчивыми — состояния (б) и (г) — аналоги жидкости, а наименее устойчивыми — состояния (а) и (д) — аналоги твердого тела.

В термодинамике принята другая мера беспорядка — энтропия, связанная с термодинамической вероятностью.

Энтропия (S , Дж/моль·К) — функция состояния системы, являющаяся термодинамической мерой ее неупорядоченности.

Она рассчитывается из уравнения Больцмана:

$$S = K \cdot \ln W, \quad (48)$$

где $K = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/моль·К — константа Больцмана.

Предположим, что в рассмотренном выше примере (рис. 14) шарики-частицы движутся в каждой ячейке беспорядочно (тепловое движение). Если удалить перегородку между двумя ячейками, то, очевидно, что во всех случаях частицы будут самопроизвольно стремиться к наиболее неупорядоченному (равномерному) распределению, т. е. к состоянию (в). Следовательно, самопроизвольно может происходить процесс, который сопровождается ростом беспорядка в системе. Это является причиной самопроизвольного протекания эндотермических реакций.

Второе начало термодинамики.

Самопроизвольный процесс в системе возможен за счет увеличения ее энтропии.

Третье начало термодинамики (постулат Планка).

Величина энтропии идеального кристалла при температуре абсолютного нуля равна нулю.

Этот постулат позволяет определять абсолютные значения энтропии в отличие от внутренней энергии и энтальпии, для которых определяются только относительные изменения (см. табл. 5).

Нарушения в кристаллической системе, расширение ее при нагревании за счет появления и ускорения движения составляющих ее частиц, плавление и последующий переход жидкости в газ — все это ведет к увеличению беспорядка в системе, т. е. к росту ее энтропии.

В химических реакциях рост энтропии наблюдается также, если в результате реакции увеличивается число частиц (молекул или ионов) вещества.

Например, реакция разложения карбоната кальция:



или процесс диссоциации хлорида натрия:



В этих реакциях число частиц, т. е. энтропия системы, возрастает, следовательно, в соответствии со вторым началом термодинамики, они могут протекать самопроизвольно при определенных условиях.

6.6. ЭНЕРГИИ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Равновесным называется процесс, протекающий с бесконечно малым изменением системы, бесконечно близкой к равновесию.

Это исключительно медленный процесс.

В случае равновесного (обратимого) изотермического процесса изменение энтропии равно приведенной теплоте, поглощенной системой.

$$\Delta S_T = Q/T. \quad (49)$$

В случае самопроизвольного процесса, в соответствии со вторым началом термодинамики, энтропия системы возрастает:

$$\Delta S_{\text{сист.}} > 0.$$

Энтропия — это функция состояния системы, следовательно, ее изменение равно разности энтропий конечного и начального состояний системы, тогда:

$$\Delta S_2 - \Delta S_1 > 0.$$

Но, как показано выше (уравнение 49): $\Delta S = Q/T$.

Следовательно:

$$\Delta S_2 - \Delta S_1 = Q_2/T_2 - Q_1/T_1 > 0.$$

Если в системе от одного тела к другому переходит одно и то же количество тепла, то

$$Q_2 = Q_1.$$

Тогда из приведенного уравнения получаем, что $1/T_2 > 1/T_1$, или $T_1 > T_2$, т. е. в системе самопроизвольно может осуществляться переход тепла только от более нагретого тела к менее нагретому. Таким образом, можно связать постулаты Томсона и Клаузиуса со вторым началом термодинамики.

Закон.

Работа равновесного процесса максимальна.

Она больше работы любого процесса (неравновесного), который протекает со скоростью, отличной от бесконечно малой.

Закон.

Максимальная работа не зависит от пути процесса, а определяется начальным и конечным состояниями системы.

Следовательно, максимальная работа — это функция состояния системы.

Максимальная работа системы в изохорном процессе связана с изменением ее внутренней энергии (в изобарном — с изменением энтальпии, см. выше). Из 1 следствия первого начала термодинамики для неизолированной системы следует (см. уравнение 36):

$$\Delta U = Q - A_V$$

— изохорный процесс или

$$-A_V = \Delta U - Q. \quad (50)$$

Выразив величину теплоты через изменение энтропии системы в изотермическом процессе (из уравнения 49):

$$Q = T\Delta S_T \quad (51)$$

и подставив это выражение в уравнение 50, получим величину максимальной работы системы в изохорном изотермическом процессе:

$$-A_{T,V} = \Delta U - T\Delta S. \quad (52)$$

Эта величина называется изохорно-изотермическим или просто изохорным потенциалом (его изменением).

Изохорно-изотермический потенциал (F , кДж/моль — энергия Гельмгольца) — это максимальная работа системы в изохорном изотермическом процессе.

Он называется также свободной энергией системы при постоянном объеме системы. Его изменение равно:

$$\Delta F = -A_{T,V} = \Delta U - T\Delta S. \quad (53)$$

В случае изобарного процесса в системе может осуществляться работа расширения или сжатия. Тогда в данном выражении следует заменить изменение внутренней энергии на изменение энтальпии системы (см. уравнение 43). В результате получим уравнение максимальной работы системы в изобарном изотермическом процессе, или изобарно-изотермический потенциал.

Изобарно-изотермический потенциал (G , кДж/моль — энергия Гиббса) — максимальная работа системы в изобарном изотермическом процессе. Он называется также свободной энергией системы при постоянном давлении. Его изменение равно:

$$\Delta G = -A_{T,p} = \Delta H - T\Delta S. \quad (54)$$

Значения изменений энергии Гиббса при образовании веществ в стандартных условиях приведены в справочниках (см. табл. 5).

6.7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ УСЛОВИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОЦЕССА

В соответствии с первым началом термодинамики самопроизвольное протекание процесса в системе возможно за счет расхода ее энергии, т. е. уменьшения энтальпии (или внутренней энергии):

- $\Delta H < 0$ — энтальпийный фактор в изобарном процессе;
- $\Delta U < 0$ — фактор внутренней энергии в изохорном процессе.

В соответствии со вторым началом термодинамики самопроизвольно могут протекать процессы, при которых возрастает беспорядок системы, т. е. увеличивается ее энтропия:

- $\Delta S > 0$ — энтропийный фактор.

Следовательно, исходя из уравнения 53, самопроизвольное протекание изохорно-изотермического процесса возможно, когда уменьшается энергия Гельмгольца системы:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0. \quad (55)$$

Аналогично для самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса необходимо уменьшение энергии Гиббса системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (56)$$

Термодинамическим критерием самопроизвольного процесса является уменьшение термодинамического потенциала системы.

$$\Delta F < 0 \text{ или } \Delta G < 0.$$

Рассмотрим условия самопроизвольного протекания изобарно-изотермических процессов, к которым относится большинство химических реакций. Если реакция идет самопроизвольно, то всегда

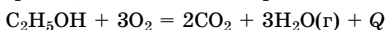
$$\Delta G < 0.$$

Это возможно в следующих случаях.

1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ — экзотермическая реакция с ростом беспорядка в системе. Она всегда протекает самопроизвольно, так как из выражения 56 следует, что в этом случае $\Delta G < 0$ при любой температуре.

ПРИМЕР.

В случае реакции окисления спирта:

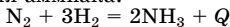


происходит увеличение беспорядка системы или энтропии ($\Delta S^0 = 217,8$ Дж/моль·К) и уменьшение ее энергии или энтальпии ($\Delta H^0 = -1234,8$ кДж/моль), следовательно, эта реакция должна протекать при любых температурах.

2. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ — экзотермическая реакция с увеличением порядка в системе. Условие самопроизвольного протекания процесса: $\Delta G < 0$ выполняется только тогда, когда $|\Delta H| > |T\Delta S|$ (см. выражение 56). Это возможно, когда мала величина ΔS или когда мало значение T . Следовательно, протекание экзотермических реакций наиболее вероятно при низких температурах.

ПРИМЕР.

Реакция образования аммиака:



происходит с уменьшением энтропии ($\Delta S^0 = -197,8$ Дж/моль·К) и энтальпии системы ($\Delta H^0 = -46,2$ кДж/моль). Ее протеканию способствует понижение температуры.

3. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ — эндотермическая реакция с ростом беспорядка в системе. Условие самопроизвольного протекания процесса (выражение 56): $\Delta G < 0$ выполняется,

если $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Это возможно, когда величина ΔS большая либо велико значение T . Следовательно, протекание эндотермических реакций наиболее вероятно при высоких температурах.

ПРИМЕР.

Реакция разложения карбоната кальция:

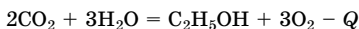


происходит с увеличением энтропии ($\Delta S^0 = 164,7$ Дж/моль·К) и энтальпии системы ($\Delta H^0 = 178,0$ кДж/моль). Следовательно, ее протеканию способствует повышение температуры.

4. $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$. В этом случае всегда $\Delta G > 0$ (см. выражение 56) и прямая реакция невозможна, но обратная реакция протекает при любой температуре, поскольку для нее всегда $\Delta G < 0$.

ПРИМЕР.

Реакция образования этилового спирта из углекислого газа и воды:



сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S^0 = -217,8$ Дж/моль·К) и увеличением энтальпии системы ($\Delta H^0 = 1234,8$ кДж/моль). Следовательно, ее протекание термодинамически невозможно ни при каких температурах. В этом случае должна протекать обратная реакция окисления спирта.

В литературе представлены таблицы, в которых даны значения ΔH^0 и S^0 , позволяющие определять знак ΔG^0 и температурные условия самопроизвольного протекания различных реакций в стандартных условиях (см. табл. 5).

Аналогично приведенным выше рассуждениям можно рассмотреть условия самопроизвольного протекания изохорно-изотермического процесса. В этом случае всегда $\Delta F < 0$.

В заключение следует отметить, что в состоянии равновесия системы ее термодинамические потенциалы не изменяются, т. е. выполняются следующие условия:

$$\Delta G_{\text{равн.}} = 0, \Delta F_{\text{равн.}} = 0.$$

6.8. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В случае химической реакции состояние системы изменяется не только за счет выделения или поглощения тепла и совершения работы, но и за счет изменения количества исходных и конечных компонентов в системе (Δn).

Из этого следует, что в выражение для изменения любой термодинамической функции состояния системы, в процессе реакции, при условии, что эта система не осуществляет других работ, кроме работы расширения, должен входить член, отражающий это изменение.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S + \mu\Delta v. \quad (57)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \mu\Delta v, \quad (58)$$

где Δv — изменения количества вещества компонента в системе, μ — химический потенциал компонента.

Смысл химического потенциала становится понятен, если в приведенных уравнениях предположить отсутствие изменения других величин, кроме количеств вещества исходных компонентов реакции и ее продуктов (Δv). Тогда:

$$m = (\Delta F/\Delta v)_{U,S} = (\Delta G/\Delta v)_{H,S}. \quad (59)$$

Химическим потенциалом (μ , кДж/моль) компонента называется прирост соответствующей функции состояния системы при добавлении к бесконечно большому количеству раствора определенного состава при определенных условиях одного моля данного компонента.

Химический потенциал данного компонента в данном растворе при соответствующих условиях имеет строго определенное значение. Из этого следует, что в случае равновесной системы химические потенциалы данного компонента во всех фазах равны. Если это условие отсутствует, то компонент должен переходить из фазы, где его потенциал больше, в фазу, где он меньше.

6.9. ПОНЯТИЕ О ТЕРМОДИНАМИКЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Биологические системы являются открытыми, т. е. обмениваются с окружающей средой и веществом и энергией. Встает вопрос о применении законов термодинамики к этим системам.

Ответ на этот вопрос был получен при исследовании тепловых эффектов процесса пищеварения у животных

(Лавуазье, Лаплас, 1780). Было установлено, что окисление органических веществ в организме до углекислого газа и воды сопровождается тепловыми эффектами, близкими по величине тепловым эффектам сгорания этих веществ. Следовательно, биологические системы подчиняются первому началу термодинамики.

Очевидно, что к ним применимо и второе начало. Все это и последующие опыты показали, что биологические системы можно считать условно закрытыми, т. е. можно рассчитывать протекание процессов в них с помощью уравнений термодинамики (определение калорийности продуктов по теплотам их сгорания, определение направления конкретных реакций, их энергетики и др.).

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

7.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Раздел химии, изучающий скорости химических реакций и факторы, влияющие на них, называется *химической кинетикой*.

Скорость реакции — это изменение концентраций реагирующих или образующихся веществ в единицу времени.

$$v = -\Delta c / \Delta t \text{ (для исходного вещества);} \quad (60)$$

$$v = +\Delta c / \Delta t \text{ (для продукта реакции),} \quad (61)$$

где Δc — изменение концентрации вещества, Δt — промежуток времени, за который произошло это изменение.

Скорость химической реакции — величина всегда положительная.

Гомогенная реакция — реакция, протекающая в одной фазе. Эта реакция идет во всем объеме системы.

Скорость гомогенной реакции — количество вещества (Δv), реагирующее или образующееся в единицу времени в единице объема системы.

$$v = \Delta v / \Delta t \cdot V \text{ (моль/л·с, для продукта реакции).} \quad (62)$$

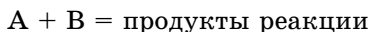
Гетерогенная реакция — реакция, протекающая в системе, состоящей из нескольких фаз. Эта реакция идет на границе фаз, разделяющей реагенты.

Скорость гетерогенной реакции — количество вещества (Δv), реагирующее или образующееся в единицу времени на единице площади раздела фаз (S):

$$v = \Delta v / \Delta t \cdot S \text{ (моль/л·с, для продукта реакции).} \quad (63)$$

7.2. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС (КИНЕТИЧЕСКИЙ)

Химическая реакция между двумя веществами становится возможной только тогда, когда их частицы сближаются на расстояние, при котором возможно перераспределение электронной плотности с разрывом одних и образованием других связей. Поэтому условием реакции между двумя частицами (атомами, молекулами, ионами) является их столкновение. Следовательно, скорость реакции должна быть пропорциональна числу соударений реагирующих частиц в единицу времени. Это число тем выше, чем больше концентрации реагирующих веществ. Следовательно, для реакции:



скорость реакции пропорциональна концентрации реагентов (Гульдберг и Вааге):

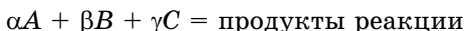
$$v \sim [A][B].$$

Закон действующих масс (кинетический) формулируется так:

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}. \quad (64)$$

В общем случае для реакции:



уравнение скорости реакции имеет вид:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}, \quad (65)$$

где k — константа скорости указанной реакции. Она равна скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1 моль/л, т. е. если $[A] = [B] = [C] = 1$ моль/л, то $k = v$.

Величина константы скорости химической реакции зависит от внешних условий и природы реагентов, но не зависит от их концентрации. Она называется также удельной скоростью химической реакции.

В уравнении закона действующих масс α , β , γ — порядок реакции по данному реагенту. В том случае, когда реакция протекает в одну стадию, порядок реакции по данному веществу совпадает с его стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции.

По мере протекания реакции количества, а следовательно, и концентрации реагентов уменьшаются, значит уменьшается и скорость реакции. В химической кинетике за истинную скорость реакции принята ее скорость в начальный момент времени (при $t \rightarrow 0$ и $\Delta t \rightarrow 0$), которая за очень короткий промежуток времени остается практически неизменной. Ее можно записать в дифференциальной форме:

$$v_0 = -(dc/dt)_{t \rightarrow 0} \quad (66)$$

(для исходного вещества).

Это уравнение мгновенной начальной или истинной скорости реакции. Им можно пользоваться тогда, когда изменением объема системы можно пренебречь, например, при проведении реакции в растворе.

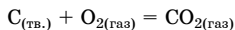
7.3. ПРИМЕРЫ ОСОБЫХ РЕАКЦИЙ

1. Гетерогенные реакции и реакции с участием газов. В случае гетерогенной реакции в уравнение ее скорости (уравнение 65) входят только переменные величины, т. е. концентрации веществ, находящихся в газовой фазе или в растворе. Концентрации твердых веществ остаются постоянными в процессе реакции (изменяется только их количество), поэтому они не входят в это уравнение.

Для реакций между газами принято использовать не концентрации, а пропорциональные им величины парциальных давлений газов (давление данного газа в смеси при условии, что он занимает весь объем).

ПРИМЕР.

С учетом приведенных условий для гетерогенной реакции с участием твердого вещества и газа:



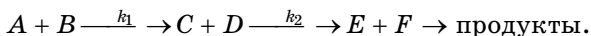
уравнение скорости реакции выглядит следующим образом:

$$v = k \cdot p(O_2),$$

где $p(O_2)$ — парциальное давление кислорода.

Следует отметить, что скорости гомогенных реакций, как правило, выше, чем гетерогенных.

2. Многостадийные реакции. Большинство химических реакций протекает в несколько стадий.



Пока в системе не появятся продукты первой стадии, не пойдет вторая и т. д., т. е. протекание каждой последующей стадии зависит от предыдущих. При этом скорость каждой стадии различна.

Пусть k_2 больше, чем k_1 . Очевидно, что вторая быстрая стадия практически не будет заметна на фоне первой медленной. Следовательно, скорость всего процесса в данном случае будет определяться его первой стадией.

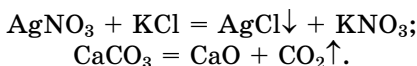
$$v_{\text{реакции}} = k_1[A][B].$$

Правило.

Скорость многостадийного процесса определяет скорость наиболее медленной его стадии.

3. Обратимые и необратимые реакции. Теоретически все химические реакции обратимы. Кинетически необратимыми (односторонними) являются реакции, в которых по окончании процесса в системе обнаруживаются только продукты реакции, а остатком исходных веществ можно пренебречь. К ним относятся реакции, протекающие с выделением осадка, газообразного продукта или большого количества тепла.

Например, необратимыми являются следующие реакции:



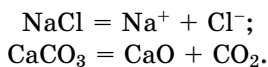
7.4. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Раздел химической кинетики, где рассматриваются законы протекания химических реакций во времени в зависимости от концентрации реагентов (при постоянной температуре) называется формальной кинетикой.

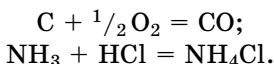
Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте.

Мономолекулярные реакции — реакции химического превращения одной молекулы (диссоциация, распад, изомеризация).

К мономолекулярным реакциям относятся, например, следующие:



Бимолекулярные реакции — реакции между двумя молекулами. К ним относятся такие реакции:



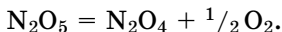
Порядком реакции по данному веществу называется число, равное показателю степени, в которой концентрация данного вещества входит в уравнение скорости реакции (уравнение 64):

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta.$$

Здесь порядок реакции по веществу A равен α , по веществу B — β . Сумма показателей $\alpha + \beta + \dots$ определяет порядок реакции в целом.

Порядок всей реакции равен сумме порядков этой реакции по каждому реагенту (равен сумме показателей степени).

1. Реакции первого порядка. Примером реакций первого порядка является разложение оксида азота (V).



Скорость этой реакции в данный момент времени t выражается уравнением:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} = kC_t = \frac{x}{V\Delta t} = \frac{k(v_0 - x)}{V}. \quad (67)$$

Мгновенная скорость реакции может быть рассчитана как

$$v = \frac{dC}{dt} = \frac{dx}{Vdt} = kC_t = \frac{k(v_0 - x)}{V} \quad (68)$$

или

$$\frac{dx}{dt} = k(v_0 - x) \quad (69)$$

— в дифференциальной форме;

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = k(v_0 - x) \quad (70)$$

— в интегральной форме.

Здесь v_0 — начальное количество исходного вещества в объеме V , x — его количество, разложившееся к моменту t , C_t — его молярная концентрация в момент t ,

k — константа скорости реакции. Выражение для константы скорости реакции имеет вид:

$$k = \frac{1}{t} \left(\ln \frac{C_0}{C_t} \right) (c^{-1}), \quad (71)$$

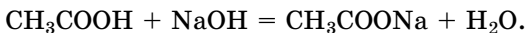
где C_0 — начальная молярная концентрация исходного вещества.

Последнее выражение после преобразования позволяет получить зависимость концентрации исходного вещества от времени в виде

$$C_t = C_0 e^{-kt}. \quad (72)$$

Следует заметить, что, поскольку по определению k — удельная скорость реакции или количество исходного вещества (например, его молекул), превращающееся в единицу времени в единице объема системы, то обратная величина $1/k$ — время жизни одной молекулы исходного вещества в системе.

2. Реакции второго порядка. Типичным примером такой реакции является взаимодействие уксусной кислоты с гидроксидом натрия:



Выражение для скорости этой реакции имеет вид:

$$v = \frac{dx}{Vdt} = \frac{k(a-x)(b-x)}{V^2}, \quad (73)$$

или

$$v = \frac{dx}{Vdt} = \frac{k}{V^2} (a-x)(b-x),$$

где a и b — исходные количества реагирующих веществ (моль), k — константа скорости реакции, выраженная в $\text{л} \cdot \text{с}^{-1} \text{ моль}^{-1}$.

Если $a = b$, то

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{V} (a-x)^2. \quad (74)$$

В общем случае для реакции n -ного порядка, когда $a = b = c = \dots$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{V^{n-1}} (a-x)^n$$

или

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{k}{V^{n-1}} (v_0 - x)^n. \quad (75)$$

7.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИЙ

Для определения порядка реакции в целом сначала определяют ее порядок по каждому из компонентов. С этой целью изучают зависимость скорости реакции от концентрации данного компонента, изменяя ее при постоянных концентрациях остальных компонентов (рис. 15). Для этого последние берут достаточно большими, тогда их изменением в процессе реакции можно пренебречь. В результате получают порядок скорости реакции по данному компоненту. Аналогично определяют порядок реакции по остальным компонентам. Затем складывают полученные значения порядков реакции по всем ее компонентам и получают требуемую величину.

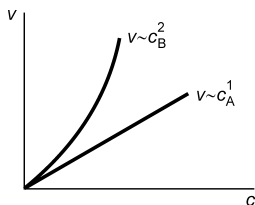


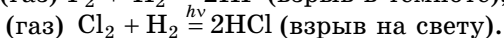
Рис. 15
Графический способ
определения порядка
реакции по реагентам

7.6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

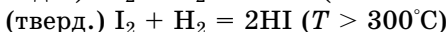
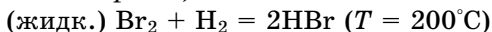
Природа реагентов, их химические свойства и фазовое состояние. Причина различий в скоростях реакций разных веществ заключается в энергетическом балансе, который определяется разностью энергий начального и промежуточного состояния системы (активного комплекса — см. ниже). При этом решающим фактором является химическая активность данного вещества.

Рассмотрим, как меняются условия протекания реакции образования галогеноводорода при изменении активности и агрегатного состояния галогена.

Гомогенные реакции:



Гетерогенные реакции:



Из этих примеров следует, что чем менее активным является галоген, тем более высокая температура требуется для протекания его реакции с водородом, т. е. тем

ниже скорость этой реакции. Уменьшение скорости процесса отчетливо наблюдается также при переходе от гомогенных к гетерогенным реакциям.

Концентрация, давление и объем системы (для газов). Увеличение концентрации реагента в системе приводит к возрастанию скорости химической реакции. Это следует из закона действующих масс (кинетического — см. уравнение 65).

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}[C]^{n_3}.$$

Давление и объем газа связаны с его концентрацией и взаимно связаны между собой (см. уравнение 19 Клапейрона–Менделеева).

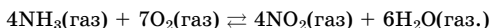
$$pV = \nu RT$$

или

$$p = CRT.$$

Поэтому увеличение давления или уменьшение объема системы действуют на газообразные реагенты в направлении увеличения скорости реакции между ними. В случае жидких или твердых реагентов действие давления незначительно (жидкости несжимаемы), и его можно не учитывать.

ПРИМЕР.



Поскольку газы в данном случае являются и реагенты, и продукты реакции, то при увеличении давления возрастают скорости и прямой, и обратной реакции.

Скорость прямой реакции равна:

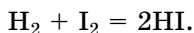
$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} p^4(\text{NH}_3) \cdot p^7(\text{O}_2).$$

Скорость обратной реакции равна:

$$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} p^4(\text{NO}_2) \cdot p^6(\text{H}_2\text{O}).$$

Температура системы. Нагревание системы всегда вызывает увеличение скорости химической реакции в ней.

Рассмотрим изменение при нагревании константы скорости реакции между двумя газами:



$T, \text{ K}$	556	575	629	666	700	781
$k, \text{ л/моль}\cdot\text{с}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$6,43 \cdot 10^{-2}$	1,34

Видно, что скорость реакции в этом случае увеличивается при нагревании на 100 градусов в 100–300 раз.

В химии известно эмпирическое правило, т. е. установленное опытным путем.

Правило Вант-Гоффа.

При увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость любой реакции возрастает в 2–4 раза.

В соответствии с этим правилом можно записать:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (76)$$

где γ (гамма) — температурный коэффициент реакции или коэффициент Вант-Гоффа ($\gamma = 2-4$).

7.7. ПРИЧИНЫ УСКОРЕНИЯ РЕАКЦИЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

1. Скорость реакции между двумя молекулами (атомами, ионами) зависит от числа их соударений. Увеличение температуры приводит к возрастанию скорости движения частиц, а следовательно, и к увеличению количества их соударений в единицу времени.

2. Не все соударения приводят к реакции, а только те, при которых энергия соударяющихся частиц выше некоторого предела, называемого энергетическим барьером реакции или энергией активации. Чем выше температура, тем больше энергия частиц, тем больше количество активных соударений, приводящих к реакции между частицами.

Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется *уравнением Аррениуса*:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (77)$$

В этом уравнении A — стерический множитель, зависящий от числа двойных соударений и взаимного расположения реагирующих частиц в момент соударения, E_a — энергия активации.

Энергия активации — это тот избыток энергии по сравнению со средней энергией частиц при данной температуре, которым они должны

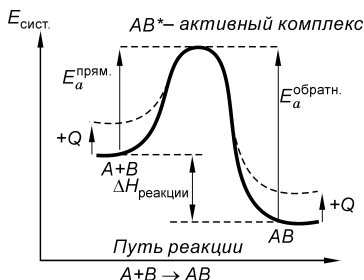


Рис. 16
Изменение энергии системы в процессе реакции. Влияние нагревания системы

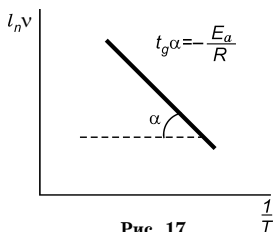


Рис. 17
Графический способ
определения энергии
активации реакции

обладать, чтобы произошла реакция между ними (см. рис. 16).

На рисунке видно, что энергия активации прямой реакции равна разности энергий промежуточного состояния (барьера), называемого активным комплексом, и исходного состояния системы. Энергия активации обратной реакции определяется как разность энергий

активного комплекса и конечного состояния системы.

Величину энергии активации можно определить из логарифмической формы уравнения закона действующих масс (кинетического) после подстановки в него выражения константы скорости химической реакции из уравнения Аррениуса (77):

$$v = k[A][B] = A e^{\frac{-E_a}{RT}} [A][B] \quad (78)$$

$$\ln v = \ln k + K = \ln A + K - \frac{E_a}{RT}. \quad (79)$$

На практике находят значения скорости реакции при различных температурах и строят график зависимости « $\ln v - 1/T$ » (рис. 17). По тангенсу угла наклона этой зависимости (прямой) к оси абсцисс определяют значение E_a/R и рассчитывают E_a . Чем больше величина E_a , тем значительнее увеличение скорости реакции с температурой.

7.8. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В БИОЛОГИИ

Знание кинетики химических, в первую очередь биохимических, реакций имеет важнейшее значение для биологии в плане установления направления изменения скорости реакции при изменении условий, в частности для управления конкретными реакциями путем изменения концентраций реагентов, температуры и пр. Например, увеличение температуры организма при заболевании ускоряет все процессы, в том числе и биохимические реакции в нем, т. е. является ответной защитной реакцией организма, помогающей ему справиться с болезнью.

ГЛАВА 8

СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

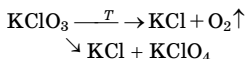
Принцип независимости. Все рассмотренное выше относилось к сравнительно простым реакциям, но в химии часто встречаются так называемые сложные реакции. К таким реакциям относятся рассматриваемые ниже. При выводе кинетических уравнений для этих реакций используют принцип независимости.

Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них независима от других и ее скорость пропорциональна произведению концентраций ее реагентов.

Параллельные реакции — это реакции, идущие одновременно в нескольких направлениях.

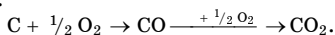
ПРИМЕР.

Термический распад хлората калия протекает одновременно по двум реакциям:



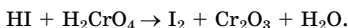
Последовательные реакции — это реакции, которые протекают в несколько стадий. Таких реакций в химии большинство.

ПРИМЕР.

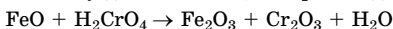


Сопряженные реакции. Если в системе протекают несколько реакций и протекание одной из них невозможно без другой, то эти реакции называются сопряженными, а само явление — индукцией.

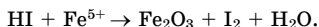
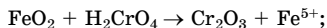
ПРИМЕР.



Эта реакция в обычных условиях практически не наблюдается, но если в систему добавить FeO, то происходит реакция:



и одновременно с ней идет первая реакция. Причиной этого является образование во второй реакции промежуточных продуктов, участвующих в первой реакции:



* * *

Химическая индукция — явление, при котором одна химическая реакция (вторичная) зависит от другой (первичной).

Если $A + B$ — первичная реакция, $A + C$ — вторичная реакция, то A — активатор, B — индуктор, C — акцептор.

При химической индукции, в отличие от катализа (см. ниже), концентрации всех участников реакции уменьшаются.

Фактор индукции определяется из следующего уравнения:

$$I = \frac{-\Delta C_{\text{акцептор}}}{-\Delta C_{\text{индуктор}}}. \quad (80)$$

В зависимости от величины фактора индукции возможны следующие случаи.

$I > 0$ — затухающий процесс. Скорость реакции снижается со временем.

$I < 0$ — ускоряющийся процесс. Скорость реакции увеличивается со временем.

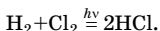
Явление индукции важно тем, что в ряде случаев энергия первичной реакции может скомпенсировать затраты энергии во вторичной реакции. По этой причине, например, оказывается термодинамически возможным синтез белков путем поликонденсации аминокислот.

Цепные реакции. Если химическая реакция протекает с образованием активных частиц (ионов, радикалов), которые, вступая в последующие реакции, вызывают появление новых активных частиц, то такая последовательность реакций называется цепной реакцией.

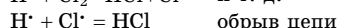
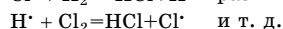
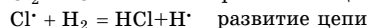
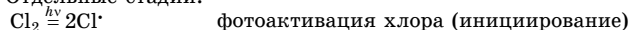
ПРИМЕР.

Реакция образования хлороводорода из простых соединений, активируемая светом.

Суммарная реакция:



Отдельные стадии:



Здесь H^{\cdot} и Cl^{\cdot} — активные частицы (радикалы).

Если в результате акта роста появляются две или более активных частиц, то эта цепная реакция является разветвленной.

Реакции полимеризации. Частный случай цепной реакции — реакция полимеризации.

Полимеризацией называется процесс, при котором реакция активных частиц (радикалов, ионов) с низкомолекулярными соединениями (мономерами) сопровождается последовательным присоединением последних с увеличением длины материальной цепи (длины молекулы), т. е. с образованием полимера.

Мономерами являются органические соединения, как правило, содержащие в составе молекулы неопределённые (двойные, тройные) связи.

Основные стадии процесса полимеризации:

1. *Инициирование* (под действием света, нагревания и т. д.): $A : A \rightarrow A^{\cdot} + A^{\cdot}$ — гомолитический распад с образованием радикалов (активные валентноненасыщенные частицы). $A : B \rightarrow A^{-} + B^{+}$ — гетеролитический распад с образованием ионов.

2. *Рост цепи*: $A^{\cdot} + M \rightarrow AM^{\cdot}$ (или $A^{-} + M \rightarrow AM^{-}$, или $B^{+} + M \rightarrow BM^{+}$).

3. *Обрыв цепи*: $AM^{\cdot} + AM^{\cdot} \rightarrow$ полимер (или $AM^{-} + B^{+} \rightarrow$ полимер, $BM^{+} + A^{-} \rightarrow$ полимер).

Следует отметить, что скорость цепного процесса всегда больше, чем нецепного.

Фотохимические реакции. Законы фотохимии. Закономерности протекания химических реакций под воздействием света изучает фотохимия. Этот раздел химии включает ряд законов.

Закон Гротгуса–Дрейлера (1837–1839).

Химически активны лишь те лучи, которые поглощаются реакционной смесью.

Закон Ламберта (1760).

Ослабление интенсивности света, прошедшего через слой толщиной 1, пропорционально толщине слоя и интенсивности падающего света J_0 .

Закон Бэра (1853).

Поглощение света тонким слоем раствора прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества или их концентрации в слое.

Объединенный закон Бугера–Ламберта–Бэра.

Растворы одного и того же вещества в равных условиях при одинаковой концентрации и толщине слоя поглощают всегда одну и ту же долю падающего света.

Уравнение объединенного закона Бугера–Ламберта–Бэра:

$$I_{\text{прош.}} = I_0 e^{-knl}, \quad (81)$$

где $I_{\text{прош.}}$, I_0 — интенсивность, соответственно, прошедшего и падающего света, k — коэффициент светопоглощения, зависящий от природы поглощающего вещества, растворителя и внешних условий, n — число поглощающих свет молекул в кубическом сантиметре слоя, l — толщина слоя (см).

Закон Бунзена–Роско (1855).

Химическое действие света прямо пропорционально произведению его интенсивности на время действия.

Закон Вант-Гоффа (1904).

Количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству поглощенной веществе световой энергии (Q).

Объединенные уравнения:

1. Количество поглощенной энергии:

$$Q = I_0 - I_{\text{прош.}} = I_0(1 - e^{-knl}). \quad (82)$$

2. Скорость фотохимической реакции:

$$v = dn/dt = kQ = kI_0(1 - e^{-knl}). \quad (83)$$

Закон Штарка–Эйнштейна (1912).

Каждому поглощенному кванту излучения ($h\nu$) соответствует одна измененная молекула.

В соответствии с этим законом $n = Q/h\nu$ — число измененных молекул.

Реально не каждый квант света вызывает изменение молекулы, поэтому вводится понятие квантового выхода.

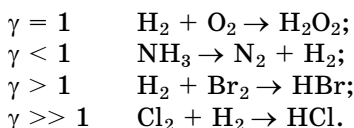
Квантовый выход (γ) — это отношение числа прореагировавших молекул (n) к числу поглощенных квантов света.

$$\gamma = \frac{n}{Q/h\nu}. \quad (84)$$

С учетом этого уравнения скорость фотохимической реакции равна:

$$v = dn/dt = \gamma Q/h\nu = \gamma J_0 (1 - e^{-knl})/h\nu. \quad (85)$$

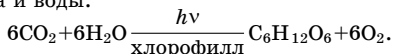
Известны следующие типы фотохимических реакций в зависимости от величины квантового выхода:



Примером биохимических фотохимических реакций являются реакции фотосинтеза, протекающие в растениях с участием хлорофилла.

ПРИМЕР.

Суммарное уравнение реакции образования глюкозы из углекислого газа и воды:



Каталитические реакции. Большинство химических реакций идет через образование промежуточного состояния или так называемого активного комплекса, который образуется всеми реагирующими веществами. Но есть случаи, когда в его состав входят дополнительные соединения, которые не расходуются в процессе реакции, но изменяют ее скорость.

Катализ — явление, при котором в состав активного комплекса химической реакции входит вещество, стехиометрически не участвующее в ней, но изменяющее ее скорость.

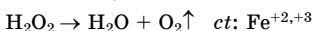
Катализатор (*ct*) — вещество, не расходующееся в реакции, но влияющее на ее скорость.

Активатор — катализатор, ускоряющий реакцию.

Ингибитор — катализатор, замедляющий реакцию.

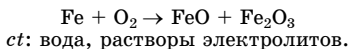
Гомогенный катализ — реагенты и катализатор находятся в одной фазе.

ПРИМЕР.



Гетерогенный катализ — реагенты и катализатор находятся в разных фазах.

ПРИМЕР.



Автокатализ — явление, при котором катализатор образуется в процессе реакции.

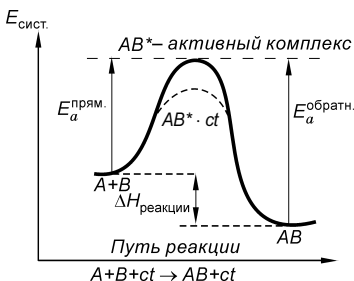


Рис. 18
Изменение энергии
системы
в процессе реакции.
Влияние катализатора-
активатора

Важно отметить, что катализатор не может вызвать термодинамически невозможную реакцию или изменить равновесие реакции. Роль катализатора-активатора заключается, главным образом, в снижении энергии активации реакции. За счет этого происходит увеличение скорости реакции (рис. 18).

Теория катализа Е. И. Шпитальского.

1. Катализатор — вещество, переводящее реагенты в реакционное состояние (активный комплекс).

2. Образование активного комплекса — это обратимый и быстрый процесс.

3. Активный комплекс относительно медленно разлагается с выделением катализатора и продуктов реакции.

4. Общая скорость процесса определяется скоростью распада активного комплекса.

В гетерогенном катализе различают следующие стадии:

1. Адсорбция реагентов на катализаторе, определяющаяся их сродством.

2. Образование активного комплекса.

3. Распад активного комплекса.

4. Десорбция продуктов.

Мгновенная скорость такого процесса определяется наиболее медленной его стадией 3 и описывается уравнением 65 после подстановки в него выражения скорости гетерогенной реакции 63 в дифференциальной форме:

$$v = dn/Sdt = kC_s,$$

где C_s — поверхностная концентрация реагента, равная концентрации активного комплекса.

8.1. ПОНЯТИЕ О ФЕРМЕНТАТИВНОМ КАТАЛИЗЕ

В биологии широко распространены органические катализаторы — ферменты. Это соединения белковой природы, образующие с соответствующими органическими реагентами-субстратами промежуточные соединения (активные комплексы), распадающиеся с выделением нативного белка и продуктов реакции. Образование активного комплекса — чрезвычайно специфическая реакция для данного фермента, поскольку из группы возможных субстратов он образует активный комплекс только со строго определенными соединениями (рис. 19). Именно этим и высокими скоростями ферментативных реакций определяется их значение для организма.

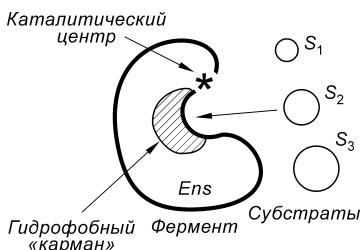
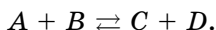


Рис. 19
Специфика фермента
по отношению к субстрату,
определяемая размером
его молекулы

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

9.1. УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В процессе химической реакции образуются ее продукты. Это приводит к реакции между ними, т. е. к появлению обратной реакции, поскольку, как отмечалось выше, все химические реакции теоретически обратимы:



Уменьшение количеств (концентраций) исходных веществ по мере протекания реакции вызывает снижение скорости прямой реакции:

$$\downarrow v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[A]\downarrow[B]\downarrow.$$

В то же время увеличение количеств (концентраций) продуктов реакции приводит к возрастанию скорости обратной реакции.

$$\uparrow v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}}[C]\uparrow[D]\uparrow.$$

Через определенный промежуток времени наступает такое состояние в системе, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции (рис. 20).

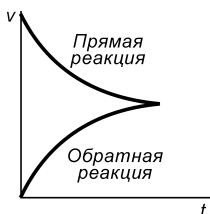


Рис. 20
Зависимость скорости реакции от времени

Это состояние возможно только для закрытых систем. Если продукты реакции удаляются тем или иным способом (осадок, газ и т. п.), то система становится открытой и реакция в ней может протекать до конца, т. е. равновесие в такой системе не наступает.

Равновесие химической реакции — такое состояние системы, при котором

скорость прямой реакции в ней равна скорости обратной реакции.

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}} \quad (86)$$

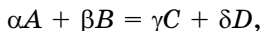
Это состояние является:

- а) динамическим, т. е. в состоянии равновесия в системе постоянно протекают и прямая, и обратная реакции;
- б) подвижным, т. е. изменение каких-либо факторов вызывает сдвиг равновесия в ту или другую сторону.

Для описания состояния равновесия используются два подхода: кинетический и термодинамический.

9.2. КИНЕТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ РАВНОВЕСИЯ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ)

Если в системе протекает реакция:



то скорость прямой реакции равна (см. уравнение 64):

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[A]^{\alpha}[B]^{\beta}.$$

Соответственно, скорость обратной реакции равна:

$$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}}[C]^{\gamma}[D]^{\delta},$$

где k — константы скоростей прямой и обратной реакций.

В состоянии равновесия:

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$$

или, заменив скорости на соответствующие выражения из закона действующих масс (кинетического), получим:

$$k_{\text{пр.}}[A]^{\alpha}[B]^{\beta} = k_{\text{обр.}}[C]^{\gamma}[D]^{\delta}. \quad (87)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций называется *константой равновесия химической реакции*. Она равна:

$$K_c = k_{\text{пр.}}/k_{\text{обр.}} = [C]^{\gamma}[D]^{\delta}/[A]^{\alpha}[B]^{\beta}. \quad (88)$$

В общем случае:

$$K_c = C_C^{\gamma}C_D^{\delta}\dots/C_A^{\alpha}C_B^{\beta} \quad (88a)$$

где K_c — констанция равновесия, выраженная через концентрации (символ концентрации какого-либо вещества, например C_A , эквивалентен ее изображению в виде $[A]$).

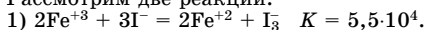
Закон действующих масс (термодинамический).

Константа равновесия химической реакции равна произведению концентраций продуктов реакции, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, деленному на произведение концентраций исходных веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов.

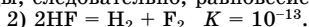
Если $K > 1$, то (см. уравнение 88) в состоянии равновесия концентрации продуктов реакции превышают концентрации исходных веществ, т. е. равновесие реакции сдвинуто вправо, в сторону ее продуктов, если $K < 1$ — то влево, в сторону исходных веществ.

ПРИМЕРЫ.

Рассмотрим две реакции.



В этой реакции константа равновесия значительно больше единицы, следовательно, равновесие сдвинуто вправо.



В этой реакции константа равновесия существенно меньше единицы, значит равновесие сдвинуто влево.

В случае реакций между газами, протекающих с образованием газообразных продуктов, концентрации в выражении для константы равновесия заменяются на парциальные давления соответствующих газов:

$$K_p = p_C^\gamma p_D^\delta / p_A^\alpha p_B^\beta, \quad (89)$$

где K_p — константа равновесия, выраженная через давление. Связь между K_c и K_p устанавливается с помощью уравнения Клапейрона–Менделеева (19):

$$pV = \nu RT$$

или $p = (\nu/V)RT = CRT$. Тогда

$$K_p = K_c(RT)^{\gamma+\delta-\alpha-\beta}. \quad (90)$$

Можно показать также, что

$$K_N = K_p(p_{\text{общ.}})^{\gamma+\delta-\alpha-\beta}, \quad (91)$$

где K_N — константа равновесия, выраженная через мольные доли участников реакции, а $p_{\text{общ.}}$ — общее давление в системе.

9.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ РАВНОВЕСИЯ

При бесконечно малом изменении условий наблюдается бесконечно малое изменение состояния равновесия. В этом смысле химическую реакцию можно считать удовлетворяющей условию термодинамического равновесия и применять к ней уравнения термодинамики.

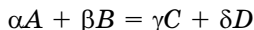
Изменение изобарно-изотермического потенциала системы в процессе химической реакции равно сумме химических потенциалов компонентов и продуктов реакции, взятых с соответствующим знаком и умноженных на изменение их количества в процессе реакции (см. уравнение 58 при условии постоянства ΔH и ΔS системы):

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta v_i.$$

Аналогично изменение изохорно-изотермического потенциала равно:

$$\Delta F = \sum \mu_i \Delta v_i.$$

В этих уравнениях изменения количеств компонентов и продуктов химической реакции (Δv_i) не являются независимыми. Они связаны со стехиометрическими коэффициентами реакции:



следующим образом:

$$-\Delta v_A/\alpha = -\Delta v_B/\beta = \Delta v_C/\gamma = \Delta v_D/\delta = \Delta \chi, \quad (92)$$

где χ (кси) — химическая переменная данной реакции.

Химической переменной реакции называется отношение количества вещества компонента, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции к данному моменту времени, к его стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.

Выразив изменение количества вещества через его стехиометрический коэффициент в уравнении реакции (κ) и химическую переменную: $\Delta v = \kappa \Delta \chi$ и подставив это выражение в уравнение изменения соответствующей функции состояния системы, получим:

$$\Delta G = \sum_i \kappa_i \mu_i \Delta \chi, \quad (93)$$

$$\Delta F = \sum_i \kappa_i \mu_i \Delta \chi. \quad (94)$$

Отсюда можно выразить изменения соответствующих функций состояния при изменении количества компонента системы.

В изобарно-изотермическом процессе:

$$\frac{\Delta G}{\Delta \chi} = \sum_i (\kappa_i \mu_i). \quad (95)$$

В изохорно-изотермическом процессе:

$$\frac{\Delta F}{\Delta \chi} = \sum_i (\kappa_i \mu_i). \quad (96)$$

В состоянии равновесия потенциал системы не изменяется:

$$\frac{\Delta G}{\Delta \chi} = 0, \quad \frac{\Delta F}{\Delta \chi} = 0. \quad (97)$$

В этом случае:

$$\sum_i (\kappa_i \mu_i) = 0. \quad (98)$$

Это общее условие термодинамического равновесия.

Термодинамическим условием равновесия химической реакции является равенство нулю суммы химических потенциалов всех реагентов и продуктов реакции, взятых с соответственным знаком и умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Приведенные выше выражения константы равновесия химической реакции (уравнения 88а и 89) выводятся из полученного условия термодинамического равновесия в том случае, когда химические потенциалы компонентов выражены через их концентрации (для растворов) или парциальные давления (для газов).

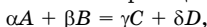
9.4. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Рассмотрим связь константы равновесия химической реакции с изменением энергии Гиббса (для изобарно-изотермического процесса).

В термодинамике изобарный потенциал v молей идеального газа определяется из следующего выражения:

$$G = G^0 + vRT \ln p. \quad (99)$$

Если протекает химическая реакция между газами:



то изменение изобарного потенциала (энергии Гиббса) в этом случае можно записать следующим образом:

$$\Delta G = \gamma \Delta G_C + \delta \Delta G_D + \alpha \Delta G_A + \beta \Delta G_B = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta} \quad (100)$$

или

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p. \quad (101)$$

В случае растворов это уравнение имеет вид:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_c. \quad (102)$$

В состоянии равновесия изменения термодинамического потенциала не происходит, т. е. $\Delta G = 0$

Тогда для растворов можно записать:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c, \quad (103)$$

а для газов:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (104)$$

Каждое из этих выражений используется для определения изменения изобарного потенциала в процессе химической реакции и называется стандартным изобарным потенциалом реакции (стандартной свободной энергией Гиббса реакции).

Аналогичные выражения можно записать для стандартного изохорного потенциала реакции (энергии Гельмгольца).

Для растворов:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c. \quad (105)$$

Для газов:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_p. \quad (106)$$

Причем

$$(\Delta G^0)_{p,T} = (\Delta F^0)_{T,V}. \quad (107)$$

9.5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ–БРАУНА

Влияние температуры. При повышении температуры скорости и прямой и обратной реакции возрастают, поэтому однозначно ответить на вопрос о влиянии температуры на равновесие данной реакции можно только проанализировав связь константы равновесия с изменением энергии Гиббса (уравнение 103)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c.$$

Отсюда

$$K = e^{-\Delta G^0/RT}. \quad (108)$$

Заменив изменение изобарного потенциала через изменения энтальпии и энтропии (уравнение Гиббса 54):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0,$$

получим выражение для константы равновесия реакции:

$$K = e^{\frac{-(\Delta H^0 - T \Delta S^0)}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} e^{\frac{-\Delta H^0}{RT}}. \quad (109)$$

Здесь первый — энтропийный — член не зависит от температуры, а второй — энтальпийный — связан с температурой и энергией системы, ее изменением в процессе реакции, определяемым по разности энергий продуктов и исходных компонентов реакции.

Следует обратить внимание на то, что полученное выражение по виду близко выражению для константы равновесия химической реакции из уравнения Аррениуса (уравнение 77):

$$k = Ae^{-E/RT}.$$

В обоих уравнениях первый член — фактор беспорядка (в уравнении Аррениуса A — стерический множитель, зависящий от взаимного расположения частиц), а второй — энергетический, зависящий от температуры.

Связь $e^{\frac{\Delta S}{R}}$ с A и $e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$ с $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ следует из анализа определения константы равновесия реакции (уравнение 88):

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}.$$

Подставив вместо K ее выражение из уравнения 109, а вместо k — из уравнения 77, получим:

$$\frac{\frac{\Delta S}{R} e^{\frac{-\Delta H}{RT}}}{e^{\frac{-\Delta H}{RT}}} = \frac{A_{\text{пр}} e^{\frac{E_{\text{пр}}}{RT}}}{A_{\text{обр}} e^{\frac{E_{\text{обр}}}{RT}}} = \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{обр}}} e^{\frac{E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}}}{RT}}.$$

Если

$$e^{\frac{-\Delta H}{RT}} = e^{\frac{E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}}}{RT}}$$

или

$$-\Delta H = E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}},$$

что вытекает из анализа зависимости энергии системы от пути реакции (см. рис. 16), тогда

$$e^{\frac{\Delta S}{R}} = \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{обр}}},$$

т. е. изменение энтропии в процессе реакции связано с ее стерическим фактором.

Изменение температуры приводит к изменению константы равновесия. Это следует из уравнения, связывающего значения констант равновесия реакции при температурах T_1 и T_2 , соответственно K_1 и K_2 :

$$\ln(K_1/K_2) = (\Delta H^0/R)(1/T_1 - 1/T_2). \quad (110)$$

Оно выводится из уравнения 109 при постоянной величине ΔS^0 и переменной температуре.

Анализ уравнения 110 показывает, что в случае эндотермической реакции ($\Delta H^0 > 0$) увеличение температуры вызывает возрастание константы равновесия ($K_2 > K_1$),

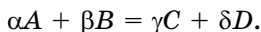
т. е. смещение равновесия в сторону продуктов реакции, а в случае экзотермической реакции ($\Delta H^0 < 0$) — наоборот. Важно отметить, что эти эффекты тем значительнее, чем выше величина ΔH^0 , т. е. чем больше изменение энтальпии в процессе реакции.

Влияние температуры отчетливо видно и из термохимического уравнения, например, экзотермической реакции:



Здесь добавление тепла (нагревание), вызывает смещение равновесия влево в сторону эндотермической реакции, а уменьшение температуры — вправо.

Влияние изменения концентрации или давления. Рассмотрим влияние этих факторов на примере реакции:



Анализ уравнений, отражающих закон действующих масс для газов (уравнение 89):

$$K_p = p_C^\gamma p_D^\delta / p_A^\alpha p_B^\beta$$

и для растворов (уравнение 88):

$$K_c = C_C^\gamma C_D^\delta / C_A^\alpha C_B^\beta$$

показывает, что изменение концентрации или давления одного из компонентов вызывает смещение равновесия в реакции. Так, увеличение концентрации, например реагента A , должно сопровождаться увеличением скорости прямой реакции (см. уравнение 64):

$$\uparrow v = k[A]^\alpha \uparrow [B]^\beta.$$

Это вызовет уменьшение концентрации реагента B и возрастание концентраций продуктов реакции C и D . Следовательно, равновесие в этом случае сместится в сторону продуктов реакции.

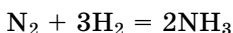
Важно отметить, что величина константы равновесия при этом не изменится, поскольку она равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, которые не зависят от концентраций реагентов (см. уравнение 88).

Изменение давления одного из компонентов реакции (в случае реакции с участием газов, равновесие которой

описывается уравнением 89) в соответствии с приведенными рассуждениями также приведет к смещению равновесия в системе, но не отразится на величине константы равновесия. В то же время изменение общего давления в системе, где протекает реакция между газами, может отразиться на ее величине. Это следует из анализа уравнения 91, связывающего константу равновесия, выраженную через мольные доли участников реакции, и K_p :

$$K_N = K_p (P_{\text{общ}})^{\gamma + \delta - \alpha - \beta}.$$

Например, в реакции:



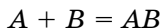
в состоянии равновесия объем реагентов вдвое больше объема продуктов реакции. Следовательно, увеличение общего давления в системе должно привести к уменьшению объема этой системы, т. е. сместить равновесие вправо, в сторону меньшего объема, что приведет к возрастанию константы равновесия:

$$K_p = p^2(\text{NH}_3)/p(\text{N}_2) p^3(\text{H}_2).$$

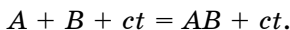
Рассмотренное влияние различных факторов на состояние равновесия в химической реакции позволяет сделать следующий общий вывод. Он известен в химии как **принцип Ле Шателье–Брауна**.

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывает воздействие внешний фактор, то равновесие сдвигается в сторону уменьшения этого воздействия.

Влияние катализатора. В случае реакции:



добавление катализатора-активатора (ct) вызывает ускорение и прямой и обратной реакции (см. главу «Сложные реакции», раздел «Каталитические реакции»). Поскольку катализатор является участником этих реакций, который не изменяется и не расходуется по ходу процесса, то уравнение в этом случае можно записать в следующем виде:



Выражение для константы равновесия этой реакции (см. уравнение 88):

$$K = C_{AB}C_{ct}/C_A C_B C_{ct}.$$

Или, после сокращения одинаковых членов:

$$K = C_{AB}/C_A C_B.$$

Видно, что уравнение для константы равновесия реакции в этом случае не содержит концентрацию катализатора, что позволяет сделать следующий вывод.

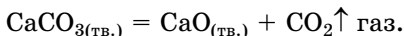
Правило.

Катализатор ускоряет (или замедляет) достижение равновесия, не сдвигая его, т. е. не влияет на константу равновесия.

9.6. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

При выводе законов равновесия не было указаний на фазовое состояние компонентов системы, следовательно, соответствующие уравнения применимы и к гетерогенным реакциям.

Рассмотрим реакцию разложения карбоната кальция:



При определенных условиях эта реакция подчиняется законам равновесия, следовательно, можно записать выражение для константы равновесия этой реакции:

$$K = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}.$$

В этом выражении $[\text{CaO}]$ и $[\text{CaCO}_3]$ — концентрации соответствующих веществ в твердой фазе, т. е. отношения количества вещества компонента к объему твердой фазы. При изменении количества твердого компонента в процессе реакции его концентрация в ней остается постоянной. Ее включают в константу равновесия. В результате этого получаем выражение:

$$K' = [\text{CO}_2].$$

Или, с учетом того, что для газов используют не концентрации, а парциальные давления:

$$K'' = p_{\text{CO}_2}.$$

Правило.

Константа равновесия химической реакции не зависит от концентраций веществ, находящихся в осадке.

В состоянии равновесия для приведенной выше реакции (см. уравнение 104):

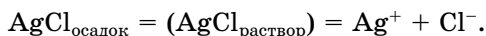
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{\text{CO}_2},$$

откуда следует:

$$p_{\text{CO}_2} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}. \quad (111)$$

Это уравнение показывает связь давления образующегося газа в системе с изменением ее энергии Гиббса.

Частным случаем гетерогенных реакций являются реакции диссоциации малорастворимых в воде солей, например:



Соль в растворе практически нацело диссоциирована, следовательно, концентрация ее молекул в нем близка нулю. Концентрация соли в осадке не изменяется в процессе реакции и ее можно включить в константу равновесия. В результате константа равновесия в данной реакции равна произведению концентраций ионов соли в растворе. (В общем случае они возводятся в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.)

$$\text{ПР} = (C_{\text{AgCl}}K) = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-}. \quad (112)$$

Т а б л и ц а 6

Произведение растворимости некоторых солей при 273 К

Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	SrCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,0 \cdot 10^{-16}$	HgS	$\sim 10^{-52}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	CuS	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Zn(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Cu ₂ S	$2,0 \cdot 10^{-48}$
Al(OH) ₃	$5,0 \cdot 10^{-33}$	CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$	CuBr	$5,9 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
PbSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-8}$	BaCrO ₄	$8,5 \cdot 10^{-11}$
SrSO ₄	$7,6 \cdot 10^{-7}$	PbCrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-16}$

Это произведение называется произведением растворимости.

Произведение растворимости равно произведению концентраций ионов малорастворимой соли в растворе, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции диссоциации.

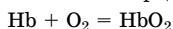
Значения произведений растворимости для различных солей приведены в таблице 6. Они служат для определения условий, при которых данное вещество может быть переведено в раствор или в осадок. В частности, осадок вещества образуется в том случае, когда произведение концентраций его ионов в растворе превышает произведение растворимости (в случае одно-однозарядного электролита).

9.7. РАВНОВЕСИЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Как уже отмечалось, биологические системы при определенных условиях могут описываться уравнениями термодинамики, т. е. к ним приложимы и законы равновесия.

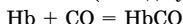
ПРИМЕРЫ.

Для реакции связывания кислорода гемоглобином:

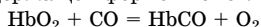


в легких, где избыток кислорода, равновесие смещено вправо, т. е. идет связывание кислорода. В кровяном русле, где концентрация кислорода 19,4% объемных, равновесие смещено влево, т. е. происходит выделение кислорода.

Для реакции угарного газа (оксида углерода II) с гемоглобином:



или с кислородсодержащей формой гемоглобина:



константы равновесия равны:

$$K = \frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}][\text{CO}]} = 200 - 250, \quad K = \frac{[\text{HbCO}][\text{O}_2]}{[\text{HbO}_2][\text{CO}]} = 200 - 250.$$

Следовательно, равновесие смещено вправо, в сторону продуктов реакции. В результате образуется очень прочное соединение HbCO, поэтому CO — токсичное вещество. Отравление наступает при содержании CO около 0,07% массовых в воздухе, где содержание кислорода около 20%.

Сместить равновесие второй реакции влево можно увеличив концентрацию (давление) кислорода. Для этого используют кислородную подушку. Другой путь — добавление соединений железа или кобальта, связывающих CO.

Очевидно, что представленные примеры сильно упрощены, но они наглядно показывают роль термодинамического равновесия в биологических системах.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

10.1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Все вещества состоят из частиц. В зависимости от характера взаимодействия этих частиц различают следующие агрегатные состояния веществ: твердое, жидкое, газообразное и плазму (рассматривается в курсе физики).

Твердое состояние вещества существует, как правило, при сравнительно низких температурах и/или высоких давлениях. Оно характеризуется высокой энергией взаимодействия частиц и, как следствие, их низкой подвижностью. В этом состоянии под влиянием тепловой энергии (kT) наблюдаются главным образом колебательные процессы атомов, молекул или ионов. Это состояние при обычных условиях реализуется, в первую очередь, у соединений с ионной и металлической связью. Твердые тела имеют свою форму и объем, низкую сжимаемость и пр.

Твердое состояние характеризуется высоким ближним и дальним порядком в расположении частиц, т. е. их регулярной упаковкой с образованием кристаллов. В зависимости от порядка расположения частиц существуют различные кристаллические формы вещества.

Кроме этого, в твердом состоянии может наблюдаться высокий порядок в ближнем расположении частиц и низкий дальний порядок. В этом случае мы имеем дело с аморфными веществами, которые фактически являются замороженными жидкостями. Их часто относят к жидкому агрегатному состоянию.

Твердые вещества практически не оказывают давления на окружающие их тела, но обладают внутренним давлением и некоторой избыточной поверхностной энергией, которая характерна главным образом для жидко-

стей. Она вызвана неравновесным состоянием частиц на поверхности, стремящихся «втянуться» внутрь в результате взаимодействия с другими частицами, расположенными в нижних слоях данного вещества (рис. 21).

Жидкому состоянию отвечает сравнительно высокий ближний и низкий дальний порядок в расположении частиц. Однако встречаются жидкости с относительно высоким дальним порядком, так называемые жидкие кристаллы, например вода.

В этом состоянии энергия взаимодействия частиц заметно ниже, чем в твердом, а подвижность, соответственно, выше. Здесь наблюдаются колебательные, вращательные и поступательные движения частиц, постоянно взаимодействующих друг с другом. Энергия их взаимодействий одного порядка с тепловой энергией вещества, но несколько ниже ее по величине. Это состояние при обычных условиях реализуется в первую очередь у соединений с ковалентной связью, однако встречается и у металлов (ртуть).

Жидкости имеют определенный объем, но не имеют своей формы. Они обладают текучестью, вязкостью (сопротивляемость течению), низкой сжимаемостью, внутренним и внешним давлением на стенки сосуда (см. «Осмотическое давление»), а также избыточной поверхностной энергией, так называемым поверхностным натяжением, вызванным теми же причинами, что и у твердых тел (рис. 21).

Газообразное состояние вещества как правило реализуется при высоких температурах и/или низких давлениях. При обычных условиях оно характерно для соединений с ковалентной связью. В этом состоянии частицы расположены неупорядоченно. Энергия их взаимодействия чрезвычайно низка, гораздо ниже тепловой энергии системы в целом. Все частицы перемещаются в пространстве практически независимо одна от другой, совершая все возможные виды движения (колебательное, вращательное, поступательное).

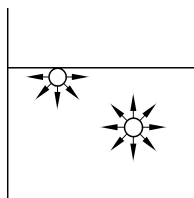


Рис. 21
Силы,
действующие на
частицу в объеме
и на границе фаз

Газы не имеют ни собственного объема (не считая суммарного объема всех частиц), ни формы. Они обладают высокой сжимаемостью и способностью расширяться теоретически до бесконечности. Они имеют определенное внутреннее и внешнее давление, ударяясь о стенки сосуда, в котором находятся, и, не имея собственной поверхности, не обладают и поверхностной энергией.

10.2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

При нагревании кристаллических тел сначала происходит их расширение, а потом при определенной температуре — плавление. Переход твердого тела в жидкость происходит за счет поступающего в систему тепла, т. е. сопровождается ростом энтальпии системы. При этом увеличивается и ее энтропия за счет превращения более упорядоченного состояния системы (кристалл) в менее упорядоченное (жидкость).

При дальнейшем нагревании полученной жидкости происходит ее расширение, а при температуре кипения — переход в газообразное состояние (пар). Этот процесс также сопровождается ростом энтальпии и энтропии системы.

Фазовый переход — процесс перехода вещества из одного фазового состояния в другое.

Фазовым переходом первого рода называется изменение фазового состояния вещества ($\Delta G = 0$), например, плавление, кипение.

Фазовым переходом второго рода называется изменение состояния вещества внутри данной фазы ($\Delta G = 0$, $\Delta V = 0$, $\Delta S = 0$). Например, изменение кристаллического состояния вещества.

Все фазовые переходы, в частности переходы: твердое тело—жидкость и жидкость—газ, подчиняются законам термодинамики. Для них, например для переходов лед—вода и вода—пар, можно рассчитать изменения соответствующих термодинамических функций.

ПРИМЕРЫ.

Для процесса плавления льда:

$$\Delta H = 6,01 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 22,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Для процесса кипения воды:

$$\Delta H = 44,01 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 118,78 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Величины изменения энтальпии и энтропии системы в процессе перехода жидкость–пар слабо зависят от температуры перехода, а величина ΔS — и от природы жидкого вещества.

Правило Трутона:

Энтропия испарения (кипения) жидкости приблизительно равна 100 Дж/моль·К.

Завышенные значения энтропии кипения получают в тех случаях, когда жидкость структурирована (ассоциирована), как это наблюдается в случае воды.

При низких давлениях для ряда твердых веществ наблюдается процесс перехода твердое вещество–газ (сублимация).

ПРИМЕР.

В случае сублимации льда:

$$\Delta H = 50 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 141 \text{ Дж/моль·К}.$$

Зная значения энтальпии и энтропии в процессе фазового перехода, можно рассчитать изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) системы (см. уравнение 54):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Величина этого изменения существенно зависит от температуры, поэтому, изменяя последнюю, можно изменить и направление процесса.

Например, в случае перехода жидкость–газ ($\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) понижение температуры газа позволяет достичь такого ее значения, когда

$$|\Delta H| > |T\Delta S| \quad \Delta G > 0.$$

В этом случае пойдет обратный процесс — конденсация газа с образованием жидкости.

Если повышать температуру жидкости, то выше определенного ее значения

$$|\Delta H| < |T\Delta S| \quad \Delta G < 0$$

в системе будет происходить переход жидкость–газ, т. е. кипение (парообразование).

В том случае, когда $\Delta H = T\Delta S$, $\Delta G = 0$, в системе жидкость–газ наступает состояние равновесия. Температура,

соответствующая этому состоянию, называется температурой кипения жидкости. Она определяется из уравнения:

$$T_{\text{кип.}} = \Delta H / \Delta S. \quad (113)$$

Аналогично можно рассчитать температуры плавления и сублимации.

Переход твердое тело–газ в термодинамике описывается уравнениями 103 и 104 (в состоянии равновесия при p , $T = \text{const}$):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C = -RT \ln K_p.$$

Поскольку константа равновесия этого процесса равна:

$$K = C_{\text{газ}} / C_{\text{тв}},$$

или, при условии постоянства концентрации вещества в твердой фазе:

$$K_C = C_{\text{газ}}, \quad K_p = p_{\text{газ}}.$$

Следовательно (см. уравнение 111):

$$p = A e^{-\Delta G^0 / RT}.$$

Зная значение ΔG^0 , из данного уравнения можно рассчитать зависимость изменения давления перехода твердое тело–газ при изменении температуры, например, для процесса перехода льда в пар. Аналогичные зависимости можно получить для процессов плавления и кипения.

10.3. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ВЕЩЕСТВА

Построим эти зависимости для воды, руководствуясь следующими рассуждениями (рис. 22).

В координатах «давление–температура» возьмем точку A_1 при низкой температуре и высоком давлении. Она соответствует твердому состоянию воды, т. е. льду. При постоянном давлении будем повышать температуру. При определенном значении температуры (точка B_1) начнет плавление льда (равновесный переход: твердое тело–жидкость). Будем нагревать дальше. В определенной точке (точка C_1) будет происходить кипение воды (равновесный переход: жидкость–газ).

Вернемся в точку A_1 и понизим давление (точка A_2). Вновь будем повышать температуру вещества. При определенном значении, которое будет для воды несколько

выше по сравнению с точкой B_1 , мы достигнем температуры плавления льда (точка B_2), а при дальнейшем нагревании — температуры кипения воды (точка C_2), которая заметно ниже по сравнению с точкой C_1 в результате понижения давления.

Вернемся в точку A_2 и вновь понизим давление при постоянной температуре (точка A_3) и, пользуясь аналогичными рассуждениями, полу-

чим следующие значения температуры плавления (точка B_3) и кипения (точка C_3). Соединив точки B_1, B_2, B_3 , а также C_1, C_2, C_3 плавными линиями и продолжив их до пересечения, мы получим точку X , в которой одновременно происходят равновесные процессы плавления льда, его сублимации (см. ниже) и кипения воды.

Если вернуться в точку A_3 и далее понизить давление (точка A_4), то при повышении температуры мы достигнем определенного ее значения (точка D_1), при котором будет наблюдаться не плавление льда, а сразу его переход в состояние газа (сублимация, т. е. равновесный переход твердое тело—газ).

При дальнейшем понижении давления, исходя из точки A_4 , мы получим точку D_2 , также соответствующую процессу сублимации. Соединим плавной линией точки D_2, D_1 и X .

Мы получили простейшую плоскую диаграмму состояния воды. На этой диаграмме кривая $X-B_3-B_2-B_1$ называется кривой плавления льда (кривой равновесия: твердое тело—жидкость), кривая $X-C_3-C_2-C_1$ — кривой упругости пара воды (кривой кипения или испарения), кривая D_2-D_1-X — кривой упругости пара льда (кривой сублимации), а точка X — тройной точкой.

Зона 1 на диаграмме соответствует существованию воды в твердом виде (лед), зона 2 — область ее существования в виде жидкости, зона 3 — в виде пара (газа).

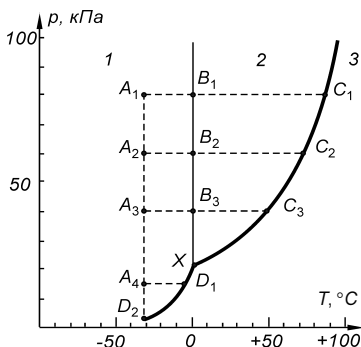


Рис. 22
Фазовая диаграмма
состояний воды

Соответствующие кривые состоят из точек, где наблюдается сосуществование вещества одновременно в двух агрегатных состояниях: $X-B_3-B_2-B_1$ — твердое тело и жидкость, $X-C_3-C_2-C_1$ — жидкость и газ, D_2-D_1-X — твердое тело и газ. В точке X сосуществуют все три агрегатных состояния: твердое тело, жидкость и газ. Во всех точках указанных кривых постоянно происходят соответствующие фазовые переходы.

10.4. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Фаза — совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу, химическим и физическим свойствам, не зависящим от количества вещества. Она ограничена поверхностью раздела.

К образованиям с очень малыми объемами понятие фазы неприменимо, так как в них велика доля поверхностного или пограничного слоя молекул, который отличается по свойствам от основной фазы.

Составляющее систему вещество — это вещество, которое может быть выделено из системы и будет существовать независимо, например, NaCl , но не Na^+ или Cl^- .

Независимые составляющие систему вещества, или компоненты — это вещества, концентрации которых определяют состав фаз данной равновесной системы.

Поскольку в равновесной системе многие составляющие ее вещества связаны между собой уравнениями реакций, то не все они являются компонентами.

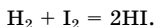
Число компонентов — наименьшее число составляющих систему веществ, достаточное для определения состава любой ее фазы.

Правило.

Число компонентов равновесной системы равно числу составляющих ее веществ минус число уравнений, связывающих эти вещества.

ПРИМЕР.

Рассмотрим систему, в которой составляющие вещества связаны уравнением:



Здесь число составляющих веществ равно 3, но концентрацию HI можно определить, зная концентрации H_2 и I_2 и константу равновесия, поэтому число компонентов равно 2.

В качестве компонентов могут быть выбраны любые вещества, поэтому свойства системы определяются не тем, какие вещества выбраны в качестве компонентов, а их числом.

Степень свободы — это интенсивный параметр системы, изменяющийся независимо от других ее параметров, не влияя на фазовое состояние системы.

Вернемся к диаграмме состояний (см. рис. 22). В точках *A* можно независимо менять (в определенных пределах) давление и температуру, не изменяя твердого состояния вещества, поэтому число степеней свободы в этих точках равно 2.

В точках *B*, где давление и температура связаны между собой, можно изменять либо только температуру, либо только давление, оставаясь в области перехода твердое тело–жидкость. Число степеней свободы равно 1.

В точке *X* нельзя изменять ни один из параметров, не выходя за пределы сосуществования твердого тела, жидкости и газа. Число степеней свободы равно 0.

Правило фаз Гиббса:

Число степеней свободы (f) равновесной термодинамической системы, на которую влияют (m) внешних факторов, равно числу компонентов системы (n) минус число фаз (k) плюс (t):

$$f = n - k + m. \quad (114)$$

Если внешних фактора только два, то уравнение правила фаз имеет следующий вид:

$$f = n - k + 2. \quad (115)$$

Вернемся к диаграмме состояний (см. рис. 22). Если выразить число степеней свободы через число независимых компонентов и число фаз системы, то мы получим:

$$\text{в точке } A: \quad f = 1 - 1 + 2 = 2;$$

$$\text{в точке } B: \quad f = 1 - 2 + 2 = 1;$$

$$\text{в точке } X: \quad f = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Если на систему действуют три фактора: температура, давление и объем, то уравнение правила фаз имеет вид:

$$f = n - k + 3. \quad (116)$$

Если на систему действует один фактор, например, температура, то уравнение правила фаз:

$$f = n - k + 1. \quad (117)$$

Следует отметить, что эти уравнения справедливы только в том случае, если каждый из компонентов системы может беспрепятственно переходить из одной фазы в другую.

10.5. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ В ОРГАНИЗМЕ

В организмах встречаются все три описанных фазовых состояния. Твердые кости и деривативы (панцири, кости, перья и пр.) фактически являются органо-неорганическими кристаллами, состоящими из смешанных кристаллов, главным образом, фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и белков, чередующихся таким образом, что развернутые молекулы белка укладываются на поверхности линейных кристаллов соли.

Жидкими кристаллами по существу являются все ткани и биологические жидкости (кровь, лимфа и пр.), в которых относительно мало свободной воды и много связанной с клетками, белками и другими органическими молекулами, которые также имеют определенные структурно организованные фрагменты и сами могут образовывать упорядоченные структуры, например, мембраны и органеллы клеток.

Газы в организме встречаются только в органах дыхания (легких) и не должны попадать в кровь или выделяться в ней.

В организме наблюдаются определенные фазовые переходы. Например, в мембранах клеток замена непредельных липидов на предельные в процессе анабиоза вызывает переход жидкого состояния клеточной мембраны в кристаллическое с торможением всех мембранных процессов.

ГЛАВА 11

РАСТВОРЫ

11.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

Рассмотрим основные понятия, связанные с растворами, их образованием.

Растворимость — это способность вещества однородно распределяться в какой-либо среде.

Смысл однородного или гомогенного распределения вещества заключается в том, что это вещество находится в данной среде в виде отдельных частиц (молекул, атомов, ионов).

Мера растворимости — содержание вещества в его насыщенном растворе при данных условиях.

Насыщенный раствор — это раствор, в котором больше вещества растворить (равновесно) нельзя. Его можно определить как раствор, находящийся в равновесии с осадком растворяемого вещества.

Раствор — однородная (гомогенная) смесь молекул (атомов, ионов) нескольких соединений, образующая фазу переменного состава.

Растворителем считается тот компонент, который находится в избытке, а растворенным веществом — тот, который в недостатке.

Растворяемые вещества подразделяются на хорошо растворимые и малорастворимые.

Основной принцип растворения: подобное растворяется в подобном. Из этого принципа следует, что полярные соединения лучше растворяются в полярных растворителях, неполярные — в неполярных.

ПРИМЕР 1.

Сера — неполярное вещество, хорошо растворяется в бензоле — неполярном растворителе, а полярные соединения — NaCl и этиловый спирт — в полярном растворителе — воде.

ПРИМЕР 2.

Рассмотрим, как изменяется растворимость соли AgNO_3 при изменении полярности растворителя (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

**Изменение растворимости нитрата серебра
при изменении полярности растворителя**

Растворитель	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COCH_3
Диэлектрическая проницаемость	78	33	24	21
Растворимость, моль/л (293 К)	6,800	0,166	0,141	0,021

Видно, что уменьшение полярности растворителя при переходе от воды к ацетону снижает растворимость соли (полярное соединение) приблизительно в 30 раз.

Классификация растворов. Существует несколько классификаций растворов.

1. В зависимости от *фазового состояния* растворы бывают твердые, жидкие или газообразные.

2. В зависимости от *размера частиц* растворы подразделяются на истинные (молекулярный размер частиц — около 10 \AA) и коллоидные (надмолекулярный размер частиц — в пределах $100\text{--}1000 \text{ \AA}$). Последние, как правило, состоят из ассоциатов (агрегатов) частиц растворяемого вещества. Например, молоко состоит из истинного раствора молочного сахара в воде, коллоидного раствора казеина и эмульсии жира (отдельная фаза).

3. В зависимости от содержания растворенного вещества растворы бывают концентрированные и разбавленные, а также насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.

Последние готовят растворением вещества при нагревании и последующем медленном охлаждении до требуемой температуры. Они являются неравновесными. Избыток растворенного вещества выпадает через определенное время, и раствор становится насыщенным.

Коллигативные свойства растворов — это свойства, зависящие от числа частиц растворенного вещества в растворе, но не от его природы. К ним относятся давление пара растворенного вещества и растворителя, осмотическое давление, температура кипения и замерзания и др.

11.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

1. *Массовая доля* — отношение массы растворенного вещества к массе раствора. Она выражается в долях единицы, процентах или промилле.

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{р-ля}}}. \quad (118)$$

Процентная концентрация (устаревшее название) — массовая доля растворенного вещества в растворе, выраженная в процентах ($\omega \cdot 100\%$). Промилле ($\omega \cdot 1000\text{‰}$).

2. *Молярная (мольная) доля* — отношение количества растворенного вещества к сумме количеств веществ, составляющих раствор.

$$\chi = \frac{v_{\text{в}}}{v_{\text{в}} + v_{\text{р-ля}}}. \quad (119)$$

3. *Объемная доля (для газов)* — отношение объема вещества к объему раствора (газа).

$$\varphi = V_{\text{в}}/V_{\text{р-ра}}. \quad (120)$$

5. *Молярная концентрация, молярность раствора* — отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C = \frac{v_{\text{в}}}{V_{\text{р-ра}}} \text{ (моль/л)}. \quad (121)$$

6. *Молярная концентрация эквивалента вещества, (эквивалентная, нормальная концентрация, нормальность)* — отношение количества вещества-эквивалента растворенного соединения к объему раствора.

$$C(1/z) = N = \frac{v(1/z)_{\text{в}}}{V_{\text{р-ра}}} \text{ (моль-экв/л или н)}. \quad (122)$$

7. *Моляльная концентрация, моляльность раствора* — отношение количества растворенного вещества к массе растворителя, выраженной в килограммах.

$$C_m = \frac{v_{\text{в}}}{m_{\text{р-ля}}} \text{ (моль/кг}_{\text{р-ля}}\text{)}. \quad (123)$$

8. *Титр* — отношение массы растворенного вещества к объему раствора, выраженному в миллилитрах.

$$T = \frac{m_{\text{в}}}{V_{\text{р-ра}}} \text{ (г/мл)}. \quad (124)$$

11.3. ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ

Химическая теория растворов (Менделеев). Растворение — химическая реакция между растворителем и растворимым веществом.

Сегодня мы рассматриваем растворение как взаимодействие растворимого вещества с растворителем, а протекание химической реакции — только частный случай такого взаимодействия (см., например, реакции диссоциации или гидролиза солей).

Физико-химическая теория растворов (Алексеев, Вант-Гофф, Аррениус, Оствальд и др.)

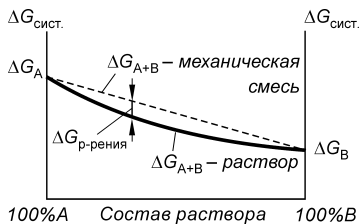


Рис. 23

Зависимость энергии Гиббса раствора от его состава

1. Раствор — это термодинамически устойчивая система.

$$\Delta G_{\text{р-ра}} = 0.$$

2. Образование раствора происходит самопроизвольно, т. е. сопровождается уменьшением термодинамического потенциала системы.

$$\Delta G_{\text{р-рения}} < 0.$$

3. Величина ΔG растворения зависит от состава раствора (рис. 23).

11.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ УСЛОВИЕ РАСТВОРЕНИЯ

Если система замкнута, то растворение сопровождается только переходом вещества из одной фазы в другую. Изменение энергии Гиббса в процессе растворения (при постоянных температуре, давлении, энтальпии и энтропии системы в целом) связано только с изменением химических потенциалов компонентов раствора и их количеств вещества. Если изменения количества вещества при образовании раствора не происходит, то для данного компонента, переходящего из одной фазы в другую:

$$\Delta G_{\text{р-рения}} = \sum \nu_i \Delta \mu_i, \quad (125)$$

где i — фазы.

Поскольку условием самопроизвольного процесса является уменьшение термодинамического потенциала системы (см. уравнение 56):

$$\Delta G_{\text{р-рения}} = \Delta G_{\text{кон.}} - \Delta G_{\text{нач.}} < 0,$$

то

$$\Delta \mu_i = \mu_{\text{кон.}} - \mu_{\text{нач.}} < 0,$$

или

$$\mu_{\text{нач.}} > \mu_{\text{кон.}} \quad (126)$$

Это и является условием растворения.

Компонент самопроизвольно переходит из фазы, где его химический потенциал больше, в фазу, где он меньше.

В состоянии равновесия для данного компонента раствора при его наличии в разных фазах выполняется условие:

$$\Delta G_{\text{р-рения}} = \sum v_i \Delta \mu_i,$$

где i — фазы.

Тогда для этого компонента:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_i &= 0 \text{ или} \\ \mu_1 &= \mu_2. \end{aligned} \quad (127)$$

Правило:

В состоянии равновесия химические потенциалы данного компонента во всех фазах равны.

Если в процессе растворения в многокомпонентной системе наступает равновесие, то:

$$\Delta G_{\text{р-рения}} = \sum_j v_j \Delta \mu_j = 0, \quad (128)$$

где j — компоненты.

В случае раствора, состоящего только из двух компонентов, это выражение будет иметь вид:

$$v_1 \Delta \mu_1 + v_2 \Delta \mu_2 = 0, \quad (129)$$

$$\Delta \mu_2 = -(v_1/v_2) \Delta \mu_1. \quad (130)$$

Это уравнение Гиббса–Дюгема, описывающее связь количеств компонентов в растворе с изменением их химических потенциалов при образовании раствора.

Энергия Гиббса полученного раствора будет выражаться следующим образом:

$$\Delta G_{\text{р-ра}} = \sum_j v_j \mu_j, \quad (131)$$

где j — компоненты.

Очевидно, что она отлична от нуля.

Правило.

Изобарно-изотермический потенциал раствора равен сумме химических потенциалов образующих его компонентов, умноженных на их количества.

При этом следует запомнить следующее.

Правило.

Химический потенциал данного компонента в данном растворе при данных условиях не зависит от количества компонентов раствора.

11.5. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ.

УРАВНЕНИЕ ВАНТ-ГОФФА.

ЗАКОН ГЕНРИ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН РАУЛЯ

Идеальные растворы — это растворы, в которых отсутствует взаимодействие между частицами (молекулами, атомами, ионами).

Их образование не должно сопровождаться тепловым эффектом и изменением объема системы.

$$\Delta H_{\text{р-рения}} = 0;$$

$$\Delta V_{\text{р-рения}} = 0.$$

К идеальным близки растворы газов.

Идеальные растворы газов подчиняются уравнению Клапейрона–Менделеева (19):

$$pV = \nu RT.$$

В случае жидких растворов в этом уравнении заменяют давление газа на осмотическое давление жидкости (обозначается π или $p_{\text{осм}}$, смысл его будет раскрыт ниже). В результате получают *уравнение Вант-Гоффа для идеальных жидкостей*:

$$p_{\text{осм}}V = \nu RT \quad (132)$$

или

$$p_{\text{осм}} = (\nu/V)RT = CRT. \quad (133)$$

Рассмотрим фазовые переходы в идеальных растворах. Один из примеров — переход компонента из жидкой фазы в газовую и наоборот. Газовая фаза над раствором в условиях термодинамического равновесия, т. е. равенства химических потенциалов компонентов во всех фазах, должна содержать все компоненты раствора. Однако часть их может быть нелетучей, и их практически невозможно обнаружить в ней. Что же касается газов и летучих жидкостей, то они реально определяются в обеих фазах.

Очевидно, что чем больше вещества в газовой фазе, тем больше его переходит в раствор и наоборот. Для таких систем справедлив закон Генри.

Закон Генри.

Масса газа, растворяющаяся при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна его парциальному давлению.

Для мольной доли растворенного газа он записывается как:

$$\chi = kp, \quad (134)$$

где χ — мольная доля газа в его насыщенном растворе, k — коэффициент Генри.

Для идеального раствора при низком давлении газа этот коэффициент равен обратной величине парциального давления газа растворенного вещества:

$$k = 1/p^0, \quad (135)$$

где p^0 — давление газа (пара) над чистым веществом.

Из закона Генри следует, что парциальное давление газа любого компонента раствора пропорционально его мольной доле в растворе.

$$p = \frac{1}{k} \chi. \quad (136)$$

Закон Генри имеет важное практическое значение.

С помощью закона Генри можно объяснить кессонную болезнь у водолазов и ныряльщиков. Увеличение давления воздуха при погружении увеличивает растворимость азота в крови. При подъеме на поверхность давление уменьшается, и азот, в случае резкого всплывания, выделяется в крови в виде пузырьков. Это может привести к закупорке сосудов. Поэтому сегодня вместо азота в составе газовой смеси для дыхания водолазов часто используют гелий, менее растворимый в воде.

Обозначим индексом 1 растворенное вещество, 2 — растворитель, тогда из уравнений закона Генри 134 и 135 следует:

$$p_1 = p_1^0 \chi_1 = p_1^0 (1 - \chi_2), \quad (137)$$

поскольку

$$\chi_1 + \chi_2 = 1$$

как сумма мольных долей растворенного вещества и растворителя в растворе.

Из уравнения 134 получаем:

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 \chi_2, \quad (138)$$

или для растворенного вещества

$$\frac{p_1^0 - p_2}{p_1^0} = \chi_2. \quad (139)$$

Аналогично для растворителя

$$\frac{p_2^0 - p_2}{p_2^0} = \chi_1. \quad (140)$$

Это математическое выражение Первого закона Рауля.

Первый закон Рауля.

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$\frac{p_2^0 - p_2}{p_2^0} = \chi_1. \quad (141)$$

Растворы, поведение которых описывается Первым законом Рауля при всех концентрациях и температурах, являются идеальными.

11.6. РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Из Первого закона Рауля следует, что состав идеального пара над идеальным раствором прямо пропорционален составу раствора, т. е. зависимость первого от второго должна быть линейной. Однако в действительности наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения от линейной зависимости (рис. 24).

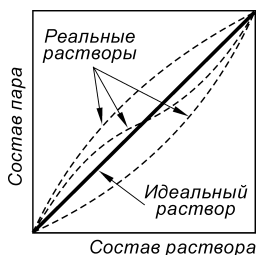


Рис. 24
Зависимость состава пара от состава раствора для идеальных и реальных растворов

Это является результатом взаимодействий между молекулами компонентов в растворе. Такие растворы относятся к реальным.

Реальные растворы — растворы, в которых присутствует взаимодействие между частицами.

Поведение таких растворов не описывается приведенным выше уравнением Вант-Гоффа. В ряде случаев их поведение может быть выражено модифицированным уравнением Вант-Гоффа, в которое внесены поправки на собственный объем n молекул (nb) и их взаимодействие, влияющее на величину давления раствора (n^2a/V^2) — так называемое внутреннее давление жидкости.

Уравнение Вант-Гоффа для реальных жидкостей:

$$(p_{\text{осм}} + n^2a/V^2)(V - nb) = \nu RT. \quad (142)$$

Аналогичное уравнение используется для описания поведения реальных газов.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов:

$$(p + n^2a/V^2)(V - nb) = \nu RT. \quad (143)$$

Наиболее общим уравнением, описывающим поведение реального раствора, является так называемое уравнение с вириальными коэффициентами:

$$p_{\text{осм}} = (A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots)CRT, \quad (144)$$

где $A_1, A_2, A_3 \dots$ — вириальные коэффициенты. При этом $A_1 = 1/M$, где M — молярная масса вещества, а коэффициент A_2 связан с межмолекулярными взаимодействиями в растворе. Это уравнение часто используют при описании свойств растворов полимеров, в частности белков, полисахаридов и т. п.

11.7. РАСТВОРЕНИЕ ГАЗОВ В ЖИДКОСТИ

При переходе газа в жидкость уменьшаются энтропия ($\Delta S < 0$) и энтальпия системы ($\Delta H < 0$). Последнее происходит за счет выделения энергии в результате появления взаимодействия между молекулами газа и жидкости в растворе с образованием сольватов или в случае воды — гидратов.

Сольваты (гидраты) — это соединения растворителя с растворенным веществом или с продуктами его диссоциации, образующиеся, как правило, за счет сил Ван-дер-Ваальса (рис. 25).

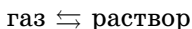
Анализ изменения энергии Гиббса в случае самопроизвольного процесса (см. уравнение 56):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

показывает, что условие растворения газа в жидкости будет выполняться в том случае, когда $|\Delta H| > |T\Delta S|$, тогда энергия Гиббса будет уменьшаться. Это условие выполняется при низкой температуре, т. е. газы лучше растворяются в жидкостях при охлаждении.

Например, кислород лучше растворяется в холодной воде, о чем свидетельствует его выделение в виде пузырьков при ее нагревании.

Количество газа, растворенного в единице объема жидкости, т. е. его растворимость, зависит как от температуры, так и от давления (парциального давления газа). Из закона Генри следует, что с увеличением давления равновесие:



будет смещаться вправо, т. е. будет увеличиваться растворимость газа в жидкости.

Анализ уравнения закона Генри показывает, что для идеального раствора отношение растворимости газа к давлению — это постоянная величина (см. уравнение 134):

$$p = \frac{1}{k} \chi. \quad \chi/p = k = \text{const.} \quad (145)$$

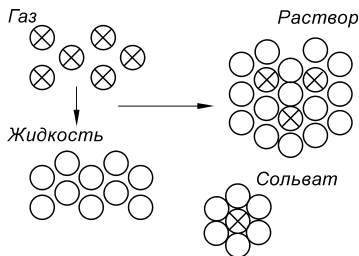


Рис. 25
Растворение газа в жидкости

Если рассматривать смесь газов, не взаимодействующих между собой и с растворителем, то растворимость каждого газа в отдельности в соответствии с этим выводом не должна зависеть от растворимости других газов. При этом растворимость газа при неизменном давлении, как показано выше, уменьшается с увеличением температуры. Таким образом, можно сделать следующий вывод (для идеальных газов и разбавленных растворов реальных газов):

Каждый газ растворяется в жидкости независимо от другого в соответствии со своим парциальным давлением и коэффициентом растворимости (см. ниже).

Из уравнения Менделеева–Клапейрона следует (см. уравнение 19):

$$pV = \nu RT = (m/M)RT.$$

Значит,

$$m = (M/RT)pV.$$

Подставляя вместо давления его выражение из уравнения 136, получаем:

$$m = (M/RTk)\chi V = (1/\alpha)\chi V, \quad (146)$$

где $\alpha = RTk/M$ — коэффициент растворимости.

Коэффициент растворимости (для газов) показывает, сколько объемов газа растворяется в одном объеме растворителя при данной температуре.

Его величина не зависит от давления для идеальных газов и предельно разбавленных растворов реальных газов.

11.8. РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ЖИДКОСТИ

В процессе растворения кристаллического вещества в жидкости увеличиваются энтропия ($\Delta S > 0$) и энтальпия системы ($\Delta H > 0$). Последнее связано с тем, что в процессе растворения происходит разрушение кристаллической решетки твердого вещества с затратой значительной энергии, которая не компенсируется образованием соединений между молекулами или ионами растворяемого вещества и растворителя (сольватов, гидратов — рис. 26).

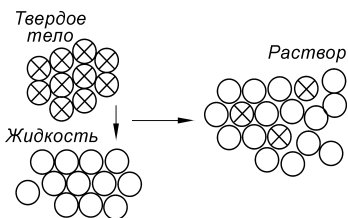


Рис. 26

Растворение твердого тела
в жидкости

В ряде случаев такие соединения бывают столь прочными, что вещество не теряет растворитель, например воду, даже при нагревании и она входит в формулу вещества.

ПРИМЕР.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — кристаллогидрат.

Анализ уравнения Гиббса (см. уравнение 56):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

показывает, что процесс растворения в случае кристаллических веществ будет протекать самопроизвольно, если $|\Delta H| < |T\Delta S|$, что соответствует высокой температуре. Таким образом, твердые вещества лучше растворяются в жидкостях при нагревании, что хорошо известно из практики.

* * *

В случае образования идеального раствора, как было найдено теоретически и подтверждено практически, растворимость вещества не зависит от природы растворителя. Для таких растворов наблюдается линейная зависимость логарифма концентрации вещества (мольной доли) от величины обратной температуры:

$$\ln \chi = -A/T + B. \quad (147)$$

Пример — раствор нафталина в бензоле.

Коэффициент растворимости (для жидких и твердых веществ) показывает, какая масса вещества в граммах растворяется в 100 г растворителя.

11.9. ДИФФУЗИЯ. ОСМОС. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА

Выше при рассмотрении идеальных растворов было показано, что их поведение можно описывать уравнением (см. уравнение 132 Вант-Гоффа), аналогичным уравнению идеальных газов (см. уравнение 19 Клапейрона—Менделеева), заменив давление газа на осмотическое давление раствора.

Природу осмотического давления рассмотрим на следующем примере. Пусть в некотором сосуде имеется мембрана, проницаемая для молекул воды и непроницаемая для молекул белка (рис. 27).

Пусть по левую сторону от мембраны находится вода, а справа водный раствор белка. Очевидно, что в растворе белка его химический потенциал имеет определенную величину, а в чистой воде, где белка нет, его химический потенциал равен нулю, т. е. имеет место разность химических

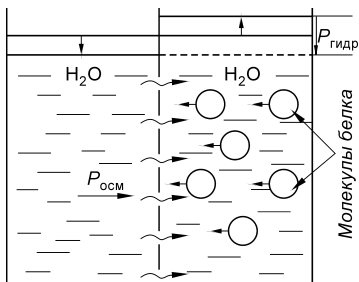


Рис. 27
Осмоз и осмотическое давление
жидкости

потенциалов белка в двух объемах данного раствора. В результате должен происходить переход молекул белка посредством его диффузии в направлении выравнивания потенциала (или концентрации).

Диффузия — это самопроизвольный переход вещества в растворе под действием разности (градиента) концентраций.

Необходимым условием достижения равенства химических потенциалов является возможность свободного перехода всех компонентов раствора из одной фазы в другую. Поскольку перегородка между двумя частями раствора проницаема для воды и непроницаема для белка, то выравнивание потенциала может осуществляться только путем перехода воды из левой части сосуда в раствор белка. Этот процесс называется осмосом.

Осмоз — самопроизвольный переход растворителя через мембрану, непроницаемую для растворенного вещества.

Осмотическое давление ($p_{\text{осм}}$, π) — сила, осуществляющая осмос.

Переход воды будет сопровождаться уменьшением ее уровня в левой части сосуда и увеличением в правой. В результате в правой части сосуда появится встречная сила, вызванная разностью уровней жидкости, которая, как известно, называется гидростатическим давлением. Следовательно, осмос будет осуществляться до определенного предела, пока сила, заставляющая растворитель проникать через перегородку (осмотическое давление), не сравняется с давлением жидкости, препятствующим этому переходу (гидростатическое давление):

$$p_{\text{гидр.}} = -p_{\text{осм.}} \quad (148)$$

Величину гидростатического давления легко измерить, что позволяет определять осмотическое давление растворов на практике данным методом.

Закон Вант-Гоффа.

Осмотическое давление разбавленных растворов численно равно тому давлению, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа заполняло бы тот же объем при той же температуре.

Этот закон непосредственно вытекает из сопоставления уравнения Вант-Гоффа для идеальных жидкостей (132) и уравнения Клапейрона–Менделеева для идеальных газов (19):

$$p_{\text{осм}}V = \nu RT; \quad pV = \nu RT.$$

Вант-Гофф показал, что для разбавленных идеальных растворов справедливо уравнение Клапейрона–Менделеева. Он исходил из следующих соображений. Известно, что осмотическое давление данного вещества в растворе связано с давлением его насыщенного пара следующим образом:

$$p_{\text{осм}} = (-RT/V)\ln(p/p^0), \quad (149)$$

где p — давление пара растворенного вещества над раствором, p^0 — над чистым веществом. Или, с учетом Первого закона Рауля (см. уравнение 141), при определенных допущениях:

$$p_{\text{осм}} = (-RT/V)\ln\chi_1; \quad (150)$$

$$p_{\text{осм}} = (-RT/V)\ln(1 - \chi_2), \quad (151)$$

где χ_1 — мольная доля растворителя, $(1 - \chi_2)$ — мольная доля растворенного вещества в растворе. В разбавленных растворах, где $1 - \chi_2$ мала:

$$-\ln(1 - \chi_2) \approx \chi_2 = \nu_2/(\nu_2 + \nu_1) \approx \nu_2/\nu_1 \approx m/M$$

при $\nu_1 \approx 1$.

В результате подстановки получаем уравнение Вант-Гоффа (132).

$$p_{\text{осм}} = (RT/V)\nu = CRT.$$

Из уравнения Вант-Гоффа следует, что осмотическое давление раствора прямо пропорционально его температуре и концентрации.

Изотонические растворы — растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление.

ПРИМЕР.

0,85% (0,15 моль/л) раствор NaCl в воде при 37°C имеет осмотическое давление, равное осмотическому давлению крови ($7,8 \cdot 10^5$ Па). Такие растворы применяются в биологии и медицине.

Зная, что поведение раствора вещества подчиняется закону Вант-Гоффа, можно вычислить молекулярную массу этого вещества исходя из $p_{\text{осм}}$. Из уравнения Вант-Гоффа (132) следует:

$$p_{\text{осм}} = CRT = (\nu/V)RT = (m/MV)RT.$$

Отсюда

$$M = mRT/p_{\text{осм}}V. \quad (152)$$

Из этого закона следует также, что эквимоларные (равные по молярной концентрации) растворы разных веществ при одинаковой температуре и равном объеме обладают одинаковым осмотическим давлением, т. е. являются *изоосмотическими*.

Это вытекает из следующего. Из уравнения Вант-Гоффа можно рассчитать количество вещества:

$$v = m/M = p_{\text{осм}}V/RT. \quad (153)$$

Видно, что, при постоянных температуре и объеме системы оно зависит только от величины осмотического давления.

11.10. ЗАКОН ФИКА. УРАВНЕНИЕ ЭЙНШТЕЙНА. ВЯЗКОСТЬ

Закон Фика.

Масса вещества (m), прошедшая за определенное время (t) через определенную площадь границы (S), разделяющей растворы одного и того же вещества разной концентрации (ΔC), равна:

$$m = -DS\Delta C/\Delta x, \quad (154)$$

где $\Delta C/\Delta x$ — градиент концентраций раствора, D — коэффициент диффузии, равный количеству вещества, которое переходит за одну секунду через квадратный сантиметр площади границы фаз при градиенте концентраций, равном единице.

Для частицы радиуса r коэффициент диффузии рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

$$D = (RT/N_A)(1/6\pi\eta r), \quad (155)$$

где η — вязкость растворителя. Ее величина показывает способность растворителя сопротивляться течению.

Величина коэффициента диффузии зависит от молярной массы вещества, и, чем она меньше, тем больше скорость самопроизвольного перемещения его частиц.

ПРИМЕРЫ.

	M	$D \cdot 10^7$ моль·см ² /с
Мочевина	60	110
Глицерин	92	73
Сахароза	342	38
Яичный альбумин	43800	7,7

11.11. ЭБУЛИОСКОПИЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН РАУЛЯ (ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКИЙ)

Эбулиоскопия — раздел, изучающий закономерности перехода веществ из жидкого состояния в газообразное при увеличении температуры. Физической причиной такого перехода, как уже отмечалось (см. главу «Фазовые равновесия»), является увеличение скорости движения молекул жидкости при нагревании, приводящее к ее расширению в результате увеличения внутреннего давления и нарушению межмолекулярных взаимодействий. При этом возрастает доля молекул, отрывающихся от ее поверхно-

сти и переходящих в газ. Наконец, при некоторой критической температуре давление в жидкости оказывается равным давлению пара над жидкостью и она переходит в состояние газа. Это температура кипения жидкости.

В соответствии с Первым законом Рауля давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем (рис. 28). Это результат взаимодействия частиц растворителя с растворенным веществом. Следовательно, чтобы достигнуть значения давления пара, соответствующего чистому растворителю, т. е. перевести растворитель в состояние газа, необходима более высокая температура, чем для чистого растворителя.

Причем, как следует из Первого закона Рауля, разность между давлением пара над раствором и чистым растворителем прямо пропорциональна количеству растворенного вещества. Следовательно, с увеличением этого количества линейно должна увеличиваться и температура кипения раствора. Это позволяет по повышению температуры кипения раствора определять количество растворенного вещества. В этом и состоит метод эбулиоскопии, используемый для растворов неэлектролитов.

Второй закон Рауля (эбулиоскопический).

Повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_m, \quad (156)$$

где E — эбулиоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя. Для воды она равна 0,52.

Пользуясь этим законом, можно по повышению температуры кипения раствора определять не только его концентрацию, но и молярную массу растворенного вещества, зная его массу и молярную концентрацию.

$$M = m_{\text{в-ва}}/m_{\text{р-ля}}C_m = m_{\text{в-ва}}E/m_{\text{р-ля}}\Delta T_{\text{кип}}. \quad (157)$$

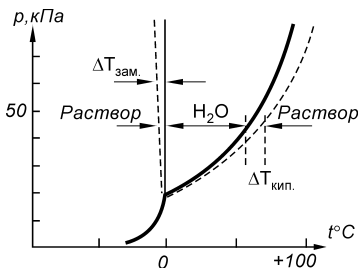


Рис. 28
Фазовая диаграмма состояний
воды и водного раствора
неэлектролита

11.12. КРИОСКОПИЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН РАУЛЯ (КРИОСКОПИЧЕСКИЙ)

Криоскопия — это раздел, изучающий закономерности замерзания жидкостей. Замерзание — процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое при охлаждении. Этот переход связан с торможением движения молекул и увеличением силы их взаимодействия при понижении температуры. В результате при некоторой критической температуре (температуре замерзания) более выгодным становится существование вещества в твердом виде. Если в растворителе находится растворенное вещество, то при температуре замерзания часть молекул растворителя оказывается связанной с молекулами растворенного вещества и не переходит в твердое состояние. Для этого надо дополнительно понизить температуру, причем, тем ниже, чем больше количество растворенного вещества (см. рис. 28). Следовательно, по понижению температуры замерзания раствора можно определить его концентрацию. В этом состоит сущность метода криоскопии, применимого для растворов неэлектролитов.

Второй закон Рауля (криоскопический).

Понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K C_m, \quad (158)$$

где K — криоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя. Для воды она равна 1,86.

В данном методе, так же как в методе эбулиоскопии, можно по понижению температуры замерзания раствора определять молярную массу растворенного вещества.

$$M = m_{\text{в-ва}}/m_{\text{р-ля}} C_m = m_{\text{в-ва}} K / m_{\text{р-ля}} \Delta T_{\text{зам.}} \quad (159)$$

11.13. РАСТВОРЫ В ПРИРОДЕ

В природе растворы играют чрезвычайно важную роль. Достаточно сказать, что с растворами связывают появление жизни на Земле и ее существование сегодня. В организме растворами являются кровь, лимфа, слюна, желудочный сок и т. д. В растворах протекает большинство

химических и биохимических реакций. В виде растворов в организм поступают питательные вещества и выводятся из него шлаки. Растворы являются переносчиками биологических компонентов, лекарственных препаратов и т. п. в организме. В виде растворов мы вносим в почву удобрения и ядохимикаты.

11.14. ОСМОС В ОРГАНИЗМЕ

Клеточные стенки растительных и животных тканей обладают избирательной проникающей способностью для различных веществ. Так, концентрация калия и магния в клетке выше, чем вне ее, а натрия и кальция — наоборот, что осуществляется и поддерживается определенными мембранными белками (например белком, называемым «натрий-калиевый насос»). Это создает осмотическое давление в клетке, обеспечивающее ее форму и форму тканей, а также определяет тургор, т. е. упругость клеток (рис. 29).

В растениях осмос, наряду с капиллярными силами, обеспечивает всасывание воды и питательных растворов из почвы. Его величина зависит от вида растения и места его произрастания.

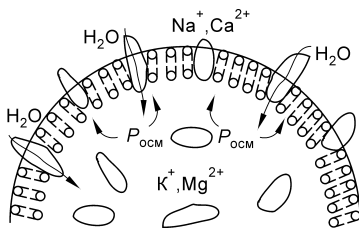


Рис. 29
Действие осмотического давления на клеточную стенку

ПРИМЕРЫ.

У растений средней полосы величина осмотического давления составляет в среднем $5-20 \cdot 10^5$ Па, у растений пустынь оно выше — $170 \cdot 10^5$ Па, а у растений в зонах с повышенной влажностью ниже — $0,8-4 \cdot 10^5$ Па.

Изменение концентраций различных компонентов вне клетки может привести к изменению, например повышенного внутриклеточного осмотического давления. Это, в свою очередь, может вызвать нарушения в клетке вплоть до ее полного разрушения (так называемый «осмотический шок»).

Онкотическое давление — это часть осмотического давления, определяемая концентрацией белков. При голодании оно уменьшается, что связано с потерей белков организмом. Это может быть вызвано и заболеванием почек. Увеличение воды в организме в этих условиях

приводит к оводнению тканей (отекам). При этом употребление растворов солей может только ухудшить состояние организма.

Эти факты можно проиллюстрировать на примере культуры клеток, помещенных в чистую воду, у которых в результате возрастания осмотического давления наблюдается разрушение (лизис), которое в случае эритроцитов называется гемолизом. Растворы, имеющие осмотическое давление, меньшее, чем у крови, называются гипотоническими.

В то же время в концентрированных растворах солей происходит сморщивание клеток и нарушение их функций. Такие растворы, имеющие осмотическое давление, большее, чем у крови, называются гипертоническими.

Например, увеличение концентрации соли или сахара приводит к гибели микроорганизмов в таком растворе в результате увеличения внутриклеточного давления. Это используется при консервации продуктов.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

12.1. ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Поведение растворов многих веществ подчиняется уравнению Вант-Гоффа (132). Но существуют соединения, поведение растворов которых может быть описано уравнением типа уравнения Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = iCRT, \quad (160)$$

где i — изотонический коэффициент, зависящий от концентрации раствора.

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз число частиц, образуемых растворенным веществом в растворе, больше числа взятых его молекул.

$$i = C_{\text{частиц}}/C_{\text{молекул}}. \quad (161)$$

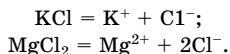
При одинаковой концентрации молекул для этих соединений можно записать отношение физико-химических показателей реального и идеального раствора как:

$$i = \pi'/\pi'' = \Delta T'_{\text{кип.}}/\Delta T'''_{\text{кип.}} = \Delta T'_{\text{зам.}}/\Delta T'''_{\text{зам.}} \quad (162)$$

Следовательно, величину изотонического коэффициента можно определить, исходя из осмотического давления, температур кипения или замерзания растворов, а также других коллигативных свойств, связанных с числом частиц в растворе.

ПРИМЕРЫ.

Для 0,2*N* раствора KCl изотонический коэффициент оказался близким 2, а для 0,2*N* раствора MgCl₂ — близким 3. Следовательно, число частиц в растворе в случае NaCl в 2 раза, а в случае MgCl₂ — в 3 раза больше, чем было взято молекул:



Отсюда был сделан вывод о способности этих соединений к диссоциации или распаду на ионы в воде. В пользу появления в растворе заряженных частиц (ионов) свидетельствовала способность этих растворов проводить электрический ток.

12.2. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Приведенные выше и аналогичные им результаты научных исследований позволили Аррениусу предложить теорию электролитической диссоциации.

Теория электролитической диссоциации (Аррениус, 1884).

1. *Электролитическая диссоциация — процесс распада молекул определенных соединений (электролитов) в растворе на ионы под действием полярных молекул растворителя. Катионы — ионы металлов или сложные ионы (NH_4^+), обладающие положительным зарядом. Анионы — ионы кислотных остатков, обладающие отрицательным зарядом.*

2. *Под действием внешнего электромагнитного поля ионы движутся к электродам: катионы — к отрицательному электроду — катоду, анионы — к положительному электроду — аноду.*

3. *Процесс диссоциации обратим.*

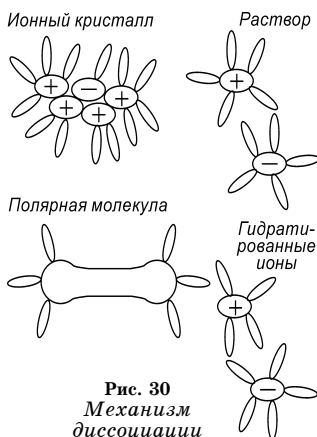


Рис. 30
Механизм
диссоциации

Механизм диссоциации связан с ориентацией полярных молекул растворителя относительно полярных молекул растворенного вещества, что приводит к ослаблению соответствующих связей в этом веществе и способствует его диссоциации на ионы. Это наблюдается в полярных растворителях или в расплавах полярных веществ (рис. 30). Например, вода уменьшает прочность связей в кристалле NaCl примерно в 80 раз.

12.3. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ДИССОЦИИ

Если бы все молекулы электролита распадались на ионы, то изотонический коэффициент представлял бы собой целое число. В действительности в растворе всегда существует равновесие между молекулами электролита и его ионами, поэтому введено понятие о степени диссоциации электролита.

Степень диссоциации — отношение числа молекул электролита, полностью распавшихся на ионы, к общему взятому их числу.

$$\alpha = n_{\text{дисс.}}/N_{\text{общ.}} \quad (163)$$

Исходя из молярной концентрации электролита, степень диссоциации может быть представлена в виде:

$$\alpha = C_{\text{дисс.}}/C_{\text{общ.}} \quad (164)$$

Чем больше степень диссоциации электролита, тем он сильнее.

Связь степени диссоциации электролита с изотоническим коэффициентом его раствора описывается уравнением:

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1), \quad (165)$$

где n — число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Константой диссоциации электролита называется константа равновесия реакции диссоциации (см. главу 10 «Закон действующих масс термодинамический»).

Равновесие в реакции диссоциации наблюдается всегда. Однако реально константу этого равновесия рассчитывают в том случае, когда электролит является слабым, т. е. степень его диссоциации мала.

ПРИМЕР.

Рассмотрим диссоциацию слабого основания — гидроксида аммония:



Для этой реакции можно записать константу равновесия:

$$K_c = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_4\text{OH}].$$

Она называется константой диссоциации.

12.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Теория Бренстеда–Лоури

1. *Кислота — электролит, диссоциирующий в растворе с образованием катионов водорода (протонов).*

ПРИМЕР.



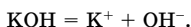
Основность кислоты определяется числом протонов, образующихся в результате полной диссоциации ее молекулы.

ПРИМЕРЫ.

HCl — одноосновная кислота, H₂SO₄ — двухосновная кислота, H₃PO₄ — трехосновная кислота.

2. *Основание — электролит, диссоциирующий в растворе с образованием гидроксид-анионов.*

ПРИМЕР.



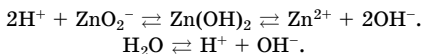
Кислотность основания определяется числом гидроксильных групп в его молекуле.

ПРИМЕРЫ.

NaOH — однокислотное основание, Ca(OH)₂ — двухкислотное основание.

3. *Амфолит — электролит, способный к диссоциации в растворе по кислотному и основному механизмам.*

ПРИМЕРЫ.



Амфолитами (амфотерными основаниями) являются основания амфотерных металлов, а также основания металлов в промежуточных степенях окисления.

Например, гидроксид железа в низкой степени окисления (II) является основанием: Fe(OH)₂, в высшей степени окисления (VI) — кислотой: H₂FeO₄ (не существует в свободном виде), а в промежуточной степени окисления (III) — амфолитом: Fe(OH)₃.

4. *Соль — электролит, диссоциирующий в растворе с образованием катионов металла или сложных катионов и анионов кислотного остатка.*

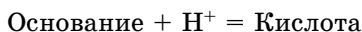
Соли делятся на средние, кислые и основные. Например, Na_2CO_3 — средняя соль, NaHCO_3 — кислая соль, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ — основная соль.

Протонная теория.

1. *Кислота — соединение, являющееся донором протонов.*

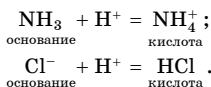
2. *Основание — соединение, являющееся акцептором протонов.*

Кислота и основание в этой теории связаны между собой следующим уравнением:



Кислота и основание, связанные таким уравнением, называются сопряженными.

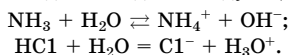
ПРИМЕРЫ.



В соответствии с данной теорией некоторые вещества могут проявлять себя как кислота или основание в зависимости от условий.

ПРИМЕРЫ.

Рассмотрим поведение воды в следующих реакциях:



В первом случае молекула воды отдает протон, т. е. является кислотой, а во втором принимает, следовательно, является основанием.

Теория Льюиса.

1. *Кислота — вещество, являющееся акцептором электронной пары. Она при образовании соединения принимает два электрона.*

2. *Основание — вещество, являющееся донором электронной пары. Оно при образовании соединения отдает два электрона.*

ПРИМЕР.



К кислотам Льюиса относятся:

1) молекулы с незаполненной восьмиелектронной конфигурацией, например BF_3 ;

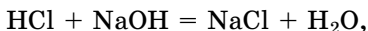
- 2) катионы в комплексных соединениях, например Ag^+ ;
- 3) галогениды металлов с ненасыщенными координационными связями, например TiCl_4 ;
- 4) молекулы с поляризованными двойными связями, например CO_2 .

К основаниям Льюиса относятся:

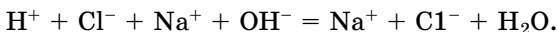
- 1) молекулы с поляризованными электронными орбиталями, например NH_3 ;
- 2) анионы в комплексных соединениях, например OH^- ;
- 3) органические соединения с неопределёнными связями, например молекула этилена: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$.

12.5. МОЛЕКУЛЯРНО-ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ

В реакции:

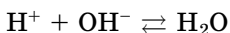


если она протекает в воде, реально участвуют не молекулы сильных электролитов (HCl , NaOH , NaCl), а ионы, на которые они диссоциированы. Молекулы воды при этом практически не диссоциированы. Следовательно, для данной реакции в растворе мы должны записать следующее уравнение:



Это полное молекулярно-ионное уравнение.

После сокращения получаем:



Это сокращённое молекулярно-ионное уравнение.

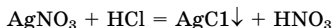
Таким образом, реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием сводится к реакции образования молекулы воды из протона и гидроксид-аниона. Эта реакция обратима, но вода — слабый электролит, поэтому равновесие сильно сминуто вправо. Это является причиной того, что многие реакции нейтрализации идут практически до конца.

Правило.

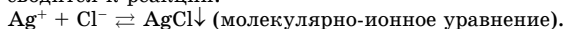
До конца идет любая реакция, в результате которой из сильных электролитов получают мало-диссоциированные или малорастворимые соединения.

ПРИМЕР.

Реакция:



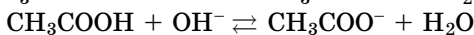
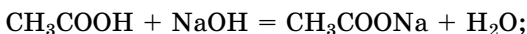
сводится к реакции:



Такие уравнения относятся к молекулярно-ионным. Для их составления надо знать растворимость соответствующих соединений.

Рассмотрим несколько примеров реакции нейтрализации.

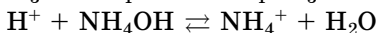
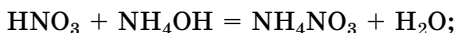
1. Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием.



(молекулярно-ионное уравнение).

В левой и правой частях уравнения присутствуют слабые электролиты, следовательно, такая реакция идет не до конца, а только до состояния равновесия.

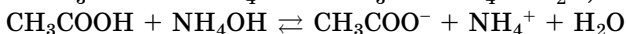
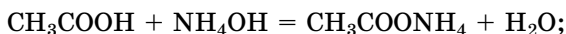
2. Нейтрализация сильной кислоты слабым основанием.



(молекулярно-ионное уравнение).

В системе также устанавливается равновесие.

3. Нейтрализация слабой кислоты слабым основанием.



(молекулярно-ионное уравнение).

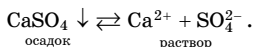
В системе устанавливается равновесие, сдвинутое влево.

Правило.

Реакции нейтрализации, в которых участвуют сильное основание и сильная кислота, доходят практически до конца. Если хотя бы один из реагентов слабый, то в системе устанавливается равновесие.

В случае растворения твердых электролитов, например солей, которые способны к практически полной диссоциации, в системе после достижения состояния насыщения раствора также устанавливается равновесие между веществом в осадке и его ионами в растворе.

ПРИМЕР.



Для этой реакции может быть записана константа равновесия:

$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CaSO}_4]$$

или, поскольку концентрация соли в осадке постоянна, то ее можно включить в константу равновесия. Полученная величина, как уже отмечалось (глава 6, раздел «Гетерогенные реакции»), называется произведением растворимости соли (см. также уравнение 112):

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}].$$

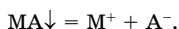
Правило.

В насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов — это величина постоянная для данной температуры.

Она является количественной характеристикой способности электролита к растворению. Зная растворимость соли, можно найти ее произведение растворимости и наоборот.

ПРИМЕР.

Возьмем условную соль МА.



Пусть ее растворимость равна С (моль/л). Тогда концентрация каждого иона равна $[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \text{C}$ (моль/л). Следовательно,

$$\text{ПР} = [\text{M}^+] [\text{A}^-] = \text{C}^2.$$

В таких примерах концентрации ионов можно использовать только в разбавленных растворах, т. е. только для малорастворимых электролитов. В концентрированных растворах, где ионы не ведут себя независимо, их концентрации заменяются на активности — см. ниже (аналогично замене парциального давления газа на его летучесть при переходе от идеального к реальному газу).

12.6. РАСТВОРИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДЕ

Коэффициент растворимости или просто растворимость твердых и жидких веществ в различных растворителях, как уже отмечалось (см. раздел 11.8), можно выражать в г/100 г растворителя. Этот показатель приводится в соответствующих справочниках.

Анализ растворимости электролитов в воде показывает, что в случае электролитов, образованных однозарядными ионами: катионами и анионами, растворимость в воде как правило выше, чем у электролитов, образованных многозарядными ионами.

Правило.

Растворимость электролитов, образованных однозарядными ионами, как правило выше, чем у электролитов, состоящих из многозарядных ионов.

В случае электролитов, образованных однозарядными ионами, наблюдаются определенные закономерности в изменении растворимости по мере увеличения размера одного из ионов — катиона или аниона (табл. 8).

Если один из ионов, образующих электролит, относительно мал (см. соединения лития или фтора), то увеличение размера второго иона (катиона — слева направо, аниона — сверху вниз), как правило, вызывает возрастание его растворимости. В случае электролитов, образованных большими ионами (см. соединения цезия или йода), возрастание размера второго иона, как правило, вызывает снижение растворимости. В большинстве промежуточных случаев растворимость с возрастанием размера противоиона проходит через минимум.

Т а б л и ц а 8

**Растворимость электролитов, образованных
однозарядными ионами (г/100 г воды)**

Анионы	Катионы						
	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Fe ⁻	∞	0,13 (25)	4,28 (20)	94,4 (20)	82,6 (20)	300 (18)	573 (25)
OH ⁻	∞	12,9 (25)	113 (25)	117,9 (25)	52,6 (20)	170 (15)	386 (25)
Cl ⁻	63,7 (30)	84,5 (25)	35,9 (20)	36,0 (25)	39,3 (25)	94,2 (25)	187 (20)
Br ⁻	193 (25)	170 (25)	94,6 (25)	68,1 (25)	74,2 (20)	113 (25)	123 (25)
I ⁻	236 (10)	167 (25)	184 (25)	149 (25)	177 (25)	169 (25)	85,6 (25)

В скобках указана температура в градусах Цельсия.

Аналогичные закономерности, как правило, наблюдаются и в случае электролитов, образованных однозарядным и двухзарядным ионами.

Из таблицы видно, что наибольшей растворимостью обладают соединения, расположенные в правом верхнем и левом нижнем углах, которые характеризуются максимальным различием в размерах образующих их ионов. Исключение составляют вода и фтористый водород, растворимость которого практически бесконечна за счет образования водородных связей с молекулами воды.

Правило.

Растворимость электролита, образованного однозарядными ионами, тем выше, чем больше разница в размерах этих ионов.

Основными причинами наблюдаемых закономерностей являются: изменение прочности кристаллической решетки соединения и изменение степени гидратации его ионов при изменении их размера.

12.7. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Природа электролита. Все электролиты по величине степени диссоциации делятся на сильные, слабые и средние.

1. $\alpha \gg 30\%$ — сильные электролиты.

К ним относится большинство водорастворимых солей, галогеноводородные кислоты (кроме HF) и кислородсодержащие кислоты, у которых центральный атом находится в высшей степени окисления (для элементов, расположенных в периодической системе на диагонали «азот–йод» и правее ее). Примеры сильных электролитов — HCl, H₂SO₄, HNO₃, HMnO₄.

Из оснований к ним относятся только гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: KOH, NaOH, Ba(OH)₂.

2. $\alpha \ll 30\%$ — слабые электролиты.

К ним относятся некоторые малорастворимые соли, большинство неорганических и органических кислот, а также все основания кроме указанных выше, в том чис-

ле NH_4OH и амфотерные основания, например, H_2S , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

3. $3\% < \alpha < 30\%$ — средние электролиты.

К ним относятся: HF , H_3PO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HNO_2 и некоторые другие соединения.

Природа растворителя. Чем выше полярность растворителя, тем больше степень диссоциации в нем электролита. Полярность растворителя определяется его диэлектрической проницаемостью (ε).

Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз напряженность электромагнитного поля в вакууме выше, чем в данном веществе.

$$\varepsilon = E_{\text{вакуума}}/E_{\text{в-ва}} \quad (166)$$

Чем она выше, тем вещество полярнее, тем сильнее оно взаимодействует с ионами электролита.

Диэлектрическая проницаемость ε при 20°C :

H_2O	NH_3 (-50°C)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_6H_6	моча	кровь	в-во мозга
80,4	22,7	24,3	2,3	82,2	85,0	90,0

Концентрация электролита. Степень диссоциации слабого электролита возрастает при уменьшении его концентрации, т. е. по мере разбавления его раствора. Этот факт становится понятным, если рассмотреть в общем виде реакцию диссоциации электролита:



Снижение концентрации приводит к уменьшению скорости и прямой и обратной реакции, но обратной — в большей степени. Это следует из уравнений закона действующих масс (кинетического, см. уравнение 64):

$$\begin{aligned} v_{\text{пр}} &= k_{\text{пр}}[\text{MA}]; \\ v_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}}[\text{M}^+][\text{A}^-]. \end{aligned}$$

Следовательно, при разбавлении равновесие в реакции должно сдвигаться вправо, в сторону ее продуктов, в результате будет наблюдаться возрастание степени диссоциации электролита.

Следует отметить, что величина константы диссоциации электролита, как константы химического равновесия, не меняется при изменении концентраций соединений,

участвующих в реакции, в данном случае концентрации электролита (см. главу 6, раздел «Факторы, влияющие на равновесие»).

Температура. Нагревание увеличивает скорость любой реакции. В случае сильных электролитов, в растворе которых присутствуют преимущественно ионы, увеличение температуры приведет к возрастанию скорости реакции между ними, т. е. сдвинет равновесие влево, в сторону исходных веществ. Следовательно, будет наблюдаться уменьшение степени диссоциации сильного электролита при нагревании.

В случае слабых электролитов, где в растворе преимущественно находятся недиссоциированные молекулы, увеличение температуры приведет к возрастанию скорости реакции их диссоциации, т. е. сдвинет равновесие вправо, в сторону продуктов реакции. В результате при нагревании увеличивается степень диссоциации слабого электролита.

Добавление одноименного иона, связывание иона. Одним из способов смещения равновесия реакции диссоциации является добавление или удаление одноименного иона. Этот фактор характерен, главным образом, для слабых электролитов, степень диссоциации которых невелика. Например,



Добавление к этой системе ацетат-аниона: CH_3COO^- путем прибавления соли CH_3COONa или катиона H^+ путем прибавления сильной кислоты в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна сместит равновесие влево, т. е. вызовет уменьшение степени диссоциации кислоты.

Добавление к той же системе щелочи приведет к связыванию протонов в результате реакции с гидроксид-анионами с образованием воды. Следовательно, в этом случае концентрация протонов будет уменьшаться и равновесие реакции сдвинется вправо в сторону увеличения степени диссоциации кислоты.

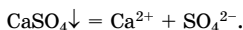
Связывание ионов можно осуществлять и другими способами: добавлением осадителя, комплексообразователя и т. п.

Правило.

Добавление к раствору слабого электролита одноименного иона уменьшает степень его диссоциации, а удаление — увеличивает.

В случае малорастворимых солей добавление к их ненасыщенному раствору одноименных ионов (или сильного электролита) вызовет осаждение соли.

ПРИМЕР.



Добавление иона SO_4^{2-} в виде соли Na_2SO_4 приведет к смещению равновесия влево в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна.

Осаждение будет наблюдаться до тех пор, пока произведение концентраций ионов не станет равным произведению растворимости соли:

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}].$$

Правило.

Растворимость электролита уменьшается при добавлении одноименных ионов в его раствор.

Следствие.

Сильные электролиты вытесняют слабые из их растворов.

12.8. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. АКТИВНОСТЬ. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА

Сильные электролиты обычно полностью диссоциированы в воде, поэтому число их ионов в растворе велико. В неразбавленных растворах расстояния между ионами небольшие, в результате катионы и анионы электростатически взаимодействуют друг с другом.

Например, в насыщенном водном растворе NaCl расстояние между ионами приблизительно вдвое больше, чем в кристалле.

В таких растворах ионы не ведут себя независимо. Они окружены ионами противоположного знака (ионной атмосферой). Эта атмосфера тормозит движение ионов, что отражается на их поведении, например, уменьшает величину электрического тока, проходящего через такой раствор при приложении к нему напряжения (электрическую проводимость).

В растворах электролитов уменьшается и величина осмотического давления по сравнению с теоретическим

значением, полученным в предположении, что все ионы ведут себя независимо.

Практически получается, что число ионов, влияющее на свойства раствора, меньше того, которое есть в действительности. В таких растворах вместо концентрации пользуются активностью ионов.

Активностью называется условная концентрация вещества в растворе, в соответствии с которой оно участвует в химических реакциях и физико-химических процессах.

Она рассчитывается как:

$$\alpha = fC, \quad (167)$$

где f — коэффициент активности. Его величина существенно меньше единицы, если взаимодействия ионов в растворе достаточно сильны (концентрированные растворы), или близка единице, когда они слабы (разбавленные растворы).

В сильно разбавленных растворах величина f практически постоянна. Она мало зависит от природы вещества (природы иона) и его концентрации, но зависит от заряда и числа ионов в растворе, т. е. от величины ионной силы раствора (табл. 9).

Т а б л и ц а 9

Коэффициенты активности ионов
при различной ионной силе раствора

Ионная сила раствора	Заряд иона			Ионная сила раствора	Заряд иона		
	±1	±2	±3		±1	±2	±3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21

Ионной силой раствора называется полусумма произведений концентраций всех ионов на квадраты их зарядов (z_i):

$$I = 1/2(C_1z_1^2 + C_2z_2^2 + \dots C_iz_i^2). \quad (168)$$

Коэффициент активности иона связан с ионной силой раствора уравнениями, выведенными для разбавленных растворов электролитов.

Уравнения Дебая–Гюккеля.

$$\ln f = -Az^2\sqrt{I}. \quad (169)$$

Для очень разбавленного раствора (0,01–0,05 моль/л):

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I}. \quad (170)$$

Для более концентрированного раствора (0,1–0,5 моль/л):

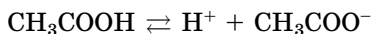
$$\lg f = -0,5z^2 \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I+1}}. \quad (171)$$

Использование вместо концентраций ионов их активностей позволяет применять законы химического равновесия и к растворам сильных электролитов.

12.9. СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА

К растворам слабых электролитов применимы все законы равновесия, в частности, закон действующих масс (термодинамический).

Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты:



константа равновесия записывается следующим образом:

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

В этом случае константа равновесия называется константой диссоциации (см. табл. 10). Ее величина зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, но не зависит от концентраций компонентов раствора.

В случае многоосновных кислот и многокислотных оснований диссоциация протекает по стадиям. Однако в случае солей она идет сразу до конца.

Рассмотрим диссоциацию угольной кислоты:

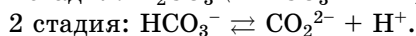
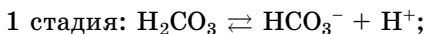


Таблица 10

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 273 К**

Электролит	K	Электролит	K
Азотистая кислота HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	Сернистая кислота $\text{H}_2\text{SO}_3, K_1$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Бромноватистая кислота HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$	Сероводород H_2S	
Гидроксид аммония NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	K_1	$6 \cdot 10^{-8}$
Кремниевая кислота H_2SiO_3		K_2	$1 \cdot 10^{-14}$
K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	Угольная кислота H_2CO_3	
K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	K_2	$4,7 \cdot 10^{-11}$
Ортофосфорная кислота H_3PO_4		Уксусная кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
K_1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	Хлорноватистая кислота HOCl	$5,0 \cdot 10^{-8}$
K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	Фтороводород HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
K_3	$1,3 \cdot 10^{-12}$	Циановодород HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Пероксид водорода	$2,6 \cdot 10^{-12}$	Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	
Серная кислота H_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	K_1	$5,4 \cdot 10^{-2}$
		K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Для каждой стадии можно записать выражение константы диссоциации:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Равновесие суммарной реакции:



описывается константой диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 K_2,$$

которая может быть выражена через произведение констант первой и второй стадий реакции диссоциации.

Степень диссоциации электролита при переходе ко второй и последующим ступеням уменьшается, что связано с необходимостью отрыва заряженной частицы, в данном случае протона, от иона с противоположным зарядом, возрастающим по величине:

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n.$$

Рассмотрим случай распада электролита, имеющего концентрацию C и степень диссоциации α , на два иона.



В этом случае концентрация каждого иона равна αC , а концентрация недиссоциированных молекул равна $(1 - \alpha)C$. Тогда выражение для константы диссоциации можно записать следующим образом:

$$K = \alpha^2 C^2 / (1 - \alpha)C = \alpha^2 C / (1 - \alpha). \quad (172)$$

Это выражение известно как **закон разбавления Оствальда**. Оно позволяет рассчитывать степень диссоциации электролита, если известны его концентрация и константа диссоциации.

Закон разбавления Оствальда в случае очень слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) имеет следующий вид:

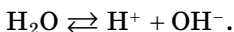
$$K = \alpha^2 C. \quad (173)$$

Отсюда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (174)$$

12.10. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH)

Чистая вода слабо проводит электрический ток в результате низкой степени ее диссоциации, т. е. она является слабым электролитом.



Константа ее диссоциации может быть выражена следующим образом:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

Ее величина в стандартных условиях близка 10^{-16} . В результате столь малой величины константы диссоциации концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать постоянной. Она равна 55,56 моль/л.

Эту концентрацию можно включить в константу равновесия. Полученная в результате величина называется ионным произведением воды.

$$K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (175)$$

Ионное произведение воды — это произведение концентрации катионов водорода на концентрацию гидроксид-анионов.

При 25°C в чистой воде концентрации ионов равны:

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

В общем случае, когда концентрация протонов равна концентрации гидроксид-анионов в водном растворе, он называется нейтральным. Если больше первая — раствор кислый, если больше вторая — щелочной.

С учетом приведенных концентраций для чистой воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}. \quad (176)$$

Правило.

Для воды и разбавленных водных растворов при комнатной температуре ионное произведение воды — величина постоянная, равная 10^{-14} .

Зная ионное произведение воды и концентрацию добавленной кислоты или основания можно рассчитать, соответственно, концентрацию гидроксид-анионов или протонов в растворе исходя из следующих формул:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{кислота}]}; \quad (177)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{[\text{основание}]}. \quad (178)$$

Пользоваться на практике концентрациями ионов, являющихся очень малыми величинами, неудобно, поэтому был предложен так называемый водородный показатель воды.

Водородный показатель (рН) равен десятичному логарифму концентрации протонов, взятому с противоположным знаком.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (179)$$

Аналогично

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (180)$$

Правило.

Сумма рН и рОН в разбавленных растворах и в чистой воде равна 14.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (181)$$

К этому выводу мы приходим в результате логарифмирования уравнения 175 после подстановки в него выражения 176:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14};$$

$$\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14.$$

Следовательно, с учетом выражений 179 и 180:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Величина водородного показателя равна:

- в нейтральном растворе $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} = 7$;
- в кислом растворе $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} < 7$;
- в щелочном растворе $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} > 7$;

Видно, что величина водородного показателя определяет кислотность раствора.

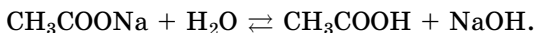
Определение рН растворов на практике осуществляют с помощью индикаторов.

Кроме этого существуют универсальные приборы, позволяющие определить рН с точностью до 0,1 и выше в интервале рН от 1 до 14.

В биологии различают общую кислотность (общее количество кислых протонов кислоты, содержащейся в растворе), активную кислотность (количество свободных протонов в ее растворе) и потенциальную кислотность (количество недиссоциированных кислотных протонов). Ее величина важна для оценки состояния организма и отдельных систем в нем.

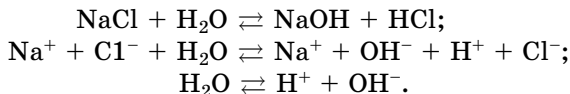
12.11. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ГИДРОЛИЗА

Реакция нейтрализации обратима, т. е. одновременно идет обратная реакция — взаимодействие соли с водой с образованием кислоты и основания. Например:



Реакция соли с водой, как следует из предыдущего, протекает в значительной степени тогда, когда хотя бы один из продуктов: кислота или основание, является слабым.

В случае соли, образованной сильными основанием и кислотой, ее реакция с водой сводится к реакции диссоциации воды, которая практически нацело сдвинута влево. Поэтому реакция в этом случае практически не идет. Например:

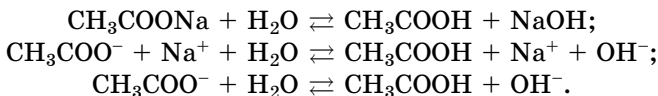


Равновесие сдвинуто влево.

Следовательно, реакция соли с водой протекает только тогда, когда соль образована хотя бы одним слабым компонентом: кислотой или основанием.

Гидролиз соли — это реакция соли с водой с образованием слабого электролита: кислоты или основания.

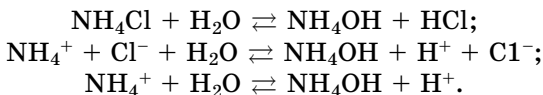
Рассмотрим гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием.



Видно, что в действительности реакция протекает между анионом кислотного остатка и водой (гидролиз по аниону) с выделением гидроксид-анионов, что должно сопровождаться уменьшением концентрации катионов водорода. В результате раствор будет иметь щелочную реакцию.

Таким образом, растворы солей слабых кислот и сильных оснований в воде имеют щелочную реакцию.

Рассмотрим гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:



В этом случае идет реакция между катионом и водой (гидролиз по катиону) и в растворе накапливаются катионы водорода, следовательно, уменьшается концентрация гидроксид-анионов. В результате раствор имеет кислую реакцию.

Следовательно, растворы солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, имеют кислую реакцию.

Таким образом, можно сделать следующий вывод.

Реакция раствора, образованного в результате гидролиза соли, определяется сильным компонентом соли: соль сильной кислоты дает кислую реакцию, сильного основания — щелочную.

Во всех рассмотренных случаях гидролиз соли идет не до конца, а до состояния равновесия в реакции. Следовательно, только определенная часть соли подвергается гидролизу. В этом случае говорят о степени гидролиза.

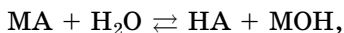
Степень гидролиза — отношение числа гидролизированных молекул соли ($n_{\text{гидр}}$) к общему взятому их числу (N_0).

$$h = n_{\text{гидр}}/N_0 \quad (182)$$

или в терминах молярных концентраций:

$$h = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_0}. \quad (183)$$

Если записать уравнение реакции гидролиза соли в общем виде:



то константа равновесия этой реакции равна:

$$K = \frac{[\text{HA}][\text{MOH}]}{[\text{MA}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Но концентрация воды в разбавленном растворе столь велика, что практически не меняется в результате протекания данной реакции. Следовательно, ее можно включить в константу равновесия:

$$K_r = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{MOH}]}{[\text{MA}]} \quad (184)$$

Полученное выражение называется константой гидролиза. Она характеризует способность вещества к гидролизу при данных условиях.

Константа гидролиза и степень гидролиза связаны между собой уравнением, аналогичным по форме уравнению закона разбавления Оствальда для константы и степени диссоциации (172):

$$K_r = h^2 C / (1 - h), \quad (185)$$

или, в случае низкой степени гидролиза ($h \ll 1$):

$$K_r = h^2 C. \quad (186)$$

Следовательно,

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{[\text{соль}]}}. \quad (187)$$

Можно показать, что в случае соли слабой кислоты и сильного основания:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.к-ты}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{соль}]}. \quad (188)$$

Для соли сильной кислоты и слабого основания:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.основ.}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{соль}]}. \quad (189)$$

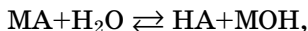
Для соли слабой кислоты и слабого основания:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.к-ты}} K_{\text{дисс.основ.}}}. \quad (190)$$

12.12. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

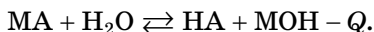
Степень гидролиза зависит от природы соли, ее концентрации и внешних факторов (температуры и др.), тогда как константа гидролиза от концентрации соли не зависит.

Влияние концентрации. Если в систему, где протекает реакция гидролиза и установилось равновесие



добавить воду, то в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна равновесие сдвинется вправо, в сторону продуктов гидролиза. Следовательно, разбавление раствора приводит к увеличению степени гидролиза соли. Например, степень гидролиза KCN при концентрации 0,1 моль/л составляет 1,2%, при 0,001 моль/л — 12%, а при 0,00001 моль/л — 71%.

Влияние температуры. Поскольку практически все реакции нейтрализации идут с выделением тепла, то обратные им реакции гидролиза должны протекать с поглощением тепла:

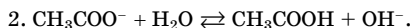
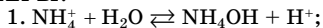


Тогда, в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна, увеличение температуры должно сместить равновесие в сторону эндотермической реакции, т. е. привести к увеличению степени гидролиза соли.

Например, степень гидролиза CrCl_3 при 22°C составляет 4,6%, а при 100°C — 40%.

Влияние одноименного иона. В соответствии с принципом равновесия добавление одноименного иона, например катиона водорода, к раствору соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием (см. пример 1), или гидроксид-аниона к раствору соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой (см. пример 2), должно сдвинуть равновесие реакции гидролиза влево, в сторону исходных веществ, т. е. уменьшить степень гидролиза соли. Удаление соответствующих ионов должно сместить равновесие вправо, в сторону продуктов реакции гидролиза, т. е. увеличить степень гидролиза.

ПРИМЕРЫ.



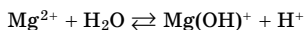
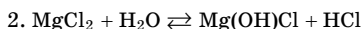
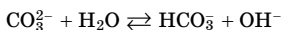
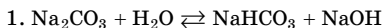
Таким образом, для предохранения соли от гидролиза следует снизить температуру и добавить один из продуктов гидролиза, т. е. подкислить (соли сильных кислот) или подщелочить (соли сильных оснований).

12.13. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ДВУЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ

Рассмотрим случай гидролиза солей многоосновных кислот или многокислотных оснований, когда одно из соединений, образовавших соль, является слабым.

ПРИМЕРЫ.

В разбавленных растворах таких солей протекает реакция гидролиза в соответствии со следующими уравнениями:



В этих случаях реакция гидролиза идет преимущественно по первой стадии.

Если же взять концентрированные растворы указанных солей, то в первом случае выделяется углекислый газ, а во втором — осадок гидроксида магния, т. е. эти реакции идут глубже, по второй стадии.

Когда оба компонента, образовавшие соль, слабые, то гидролиз идет достаточно глубоко по обоим стадиям.

12.14. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. рН БУФЕРНОГО РАСТВОРА. БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ

В химии известны водные растворы определенных смесей электролитов, сильных и слабых, которые обладают способностью не изменять свою кислотность после добавления определенного количества сильного основания, сильной кислоты, а также воды. Это так называемые буферные растворы.

Буферными растворами называются растворы, обладающие определенным значением рН и поддерживающие его в определенных пределах при добавлении кислот, оснований или воды.

Основной буфер получают путем смешения слабого основания с его солью. Его значение рН больше 7.

Кислотный буфер получают путем смешения слабой кислоты с ее солью. Его значение рН меньше 7.

Например, если к 1 л нейтрального раствора ($\text{pH} = 7$) соли, образованной сильной кислотой и сильным основанием, добавить 0,01 моль HCl , то получим раствор с концентрацией протонов 10^{-2} моль/л. Следовательно, его значение $\text{pH} = 2$, т. е. снизилось на 5 единиц.

Если добавить то же количество HCl к 1 л раствора CH_3COONa (0,1 моль/л), содержащему CH_3COOH (0,1 моль/л), то его значение pH снизится всего на 0,1.

Рассмотрим механизм поддержания кислотности раствора (pH) буферными системами.

ПРИМЕР.

Рассмотрим кислотный буфер, образованный уксусной кислотой и ее натриевой солью. При добавлении сильной кислоты с увеличением концентрации протонов в растворе в реакции диссоциации слабой кислоты происходит сдвиг равновесия влево:



т. е. добавленные протоны связываются анионами кислоты, образовавшимися главным образом в результате диссоциации ее соли по реакции:



В результате концентрация катионов водорода в растворе, т. е. его значение pH изменится не столь значительно.

Если же к этой системе добавить щелочь, то гидроксид-анионы будут связываться протонами кислоты, образовавшимися в результате первой реакции, и ее равновесие сдвинется вправо. В результате концентрация протонов (pH) также изменится не существенно.

Можно показать, что значение pH буферного раствора связано с количеством соли и кислоты (или соли и основания), которые использованы для получения этого раствора.

Формула pH кислотного буфера:

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{к} - \lg(C_\text{к}V_\text{к}/C_\text{с}V_\text{с}), \quad (191)$$

где $C_\text{к}$ и $C_\text{с}$ — молярные концентрации кислоты и ее соли в их исходных растворах, $V_\text{к}$ и $V_\text{с}$ — объемы их растворов, взятые для приготовления буфера, $\text{pK}_\text{к}$ — силовой показатель кислоты, равный отрицательному десятичному логарифму ее константы диссоциации.

$$\text{pK}_\text{к} = -\lg K_\text{к}. \quad (192)$$

Формула pH основного буфера:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_\text{о} + \lg(C_\text{о}V_\text{о}/C_\text{с}V_\text{с}), \quad (193)$$

где $C_\text{о}$ и $C_\text{с}$ — молярные концентрации основания и соли в их растворах, $V_\text{о}$ и $V_\text{с}$ — объемы их растворов, взятые

для приготовления буфера, pK_o — силовой показатель основания, равный отрицательному десятичному логарифму его константы диссоциации:

$$pK_o = -\lg K_o. \quad (194)$$

Выведем соответствующее уравнение для кислотного буфера на примере следующей пары соединений: $CH_3COOH + CH_3COONa$. Запишем константу диссоциации уксусной кислоты:

$$K_k = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}.$$

Выразим из этого уравнения концентрацию протонов:

$$[H^+] = K_k \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}.$$

Но уксусная кислота слабая плюс равновесие реакции ее диссоциации сдвинуто влево за счет увеличения в растворе концентрации ее анионов, образованных в результате диссоциации соли. Следовательно, равновесная концентрация недиссоциированной кислоты практически равна взятой ее концентрации, а концентрация ацетат-анионов — взятой концентрации соли, сильного электролита. Тогда:

$$[H^+] = K_k C_k / C_c$$

или

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg K_k - \lg(C_k / C_c) = pK_k - \lg(C_k / C_c).$$

Поскольку, оба соединения находятся в одном и том же объеме, то это уравнение можно использовать для расчета pH, когда (см. уравнение 191):

$$V_k = V_c.$$

Аналогично можно показать, что для основного буфера при условии: $V_o = V_c$.

$$pH = 14 - pK_b + \lg(C_o / C_c).$$

В общем случае в эти формулы входят объемы растворов кислоты (основания) и соли, взятые для приготовления раствора (см. уравнения 191, 193).

Таким образом, зная константу диссоциации кислоты (основания), взятые концентрации, а также объемы кислоты (основания) и соли можно определить pH буферного раствора.

Количество кислоты или основания, которое можно добавить к буферному раствору без изменения его pH, не бесконечно. Оно связано с его буферной емкостью.

Буферная емкость раствора определяется количеством вещества эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к одному литру раствора, чтобы изменить его значение pH на единицу.

$$B = \frac{v(1/z)}{\Delta pH \cdot V_{p-pa}}. \quad (195)$$

Выше было показано, что добавление сильной кислоты (сильного основания) в определенных пределах изменяет значение рН буферного раствора незначительно. То же относится и к разбавлению буферного раствора водой.

ПРИМЕР.

Если взять фосфатный буфер, состоящий из 0,07 н раствора Na_2HPO_4 и 0,07 н раствора NaH_2PO_4 , то его $\text{pH} = 6,8$:

- при разведении в 5 раз $\text{pH} = 6,93$;
- при разведении в 20 раз $\text{pH} = 7,07$;
- при разведении в 100 раз $\text{pH} = 7,1$.

12.15. ПРИМЕНЕНИЕ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ. ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Буферные растворы применяются в технике, текстильной, пищевой промышленности и в других областях. В сельском хозяйстве важны определенные значения рН почв для нормального развития культур, которые также поддерживаются буферными системами. Например, рН картофеля — 4–8, гороха — 5–8, свеклы — 6–8.

Для жизнедеятельности животных и растений необходимо строгое поддержание рН органов и тканей, которое осуществляется как неорганическими буферами (ацетатным, фосфатным и др.), так и органическими, образованными органическими кислотами, в том числе в составе белков, и их солями. Например, рН желудочного сока — 1,4, мочи — 6,0, крови — 7,4.

В организме человека постоянно идет образование кислот. Например, в сутки образуется примерно 20–30 л соляной кислоты (1 н), что соответствует ее количеству 20–30 моль. Эта кислота необходима для активации ферментов в желудке, в частности для перевода неактивного пепсиногена в активный пепсин.

В крови требуется поддержание определенного значения рН, которое осуществляется буферами: белковыми, гидрокарбонатным, фосфатным и др.

ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

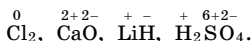
13.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ТИПИЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

К основным понятиям данного раздела химии относятся: степень окисления, окислитель и восстановитель, окисление и восстановление, окислительно-восстановительная реакция.

Окислительно-восстановительные реакции — реакции, в процессе которых изменяется степень окисления атомов, входящих в состав реагентов.

Степень окисления — условный заряд атома в соединении в предположении, что все связи в этом соединении ионные.

ПРИМЕРЫ.



Атомы в простых соединениях имеют степень окисления равную нулю. Высшая степень окисления элемента равна номеру группы Периодической системы, в которой он находится. Низшая степень окисления элемента равна номеру группы минус восемь — для большинства элементов главных подгрупп.

Окисление — процесс отдачи электронов элементом-восстановителем. Его степень окисления при этом возрастает.

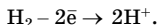
Восстановление — процесс присоединения электронов элементом-окислителем. Его степень окисления при этом уменьшается.

Окислитель — атом, молекула или ион, принимающие электроны.

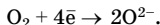
Восстановитель — атом, молекула или ион, отдающие электроны.

ПРИМЕРЫ.

Полуреакция окисления восстановителя: восстановитель $- \bar{e} \rightarrow$ окислитель.



Полуреакция восстановления окислителя: окислитель $+ \bar{e} \rightarrow$ восстановитель.

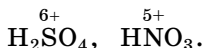


В природе не существует отдельно реакций окисления или восстановления, а есть только окислительно-восстановительные реакции.

Способность к окислению или восстановлению зависит от положения атома в Периодической системе. С ростом порядкового номера элемента в периоде слева направо восстановительная способность его простого соединения уменьшается, а окислительная возрастает. С ростом порядкового номера элемента в подгруппе сверху вниз восстановительная способность его простого соединения увеличивается, а окислительная уменьшается (подробнее см. глава 3, раздел 3.3).

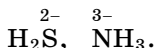
Типичные окислители:

1. Свободные неметаллы (галогены, кислород).
2. Ионы или молекулы, где центральный атом находится в высшей степени окисления. Например:



Типичные восстановители:

1. Свободные металлы, а также водород и углерод.
2. Ионы или молекулы, где центральный атом находится в низшей степени окисления. Например:



В промежуточной степени окисления элемент может быть и окислителем и восстановителем.

Правило.

Любой элемент в промежуточной степени окисления является окислителем в реакции с более сильным восстановителем и восстановителем в реакции с более сильным окислителем.

ПРИМЕР.

Водород как восстановитель: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

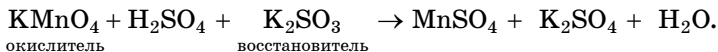
Водород как окислитель: $\text{H}_2 + 2\text{Li} = 2\text{LiH}$.

13.2. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

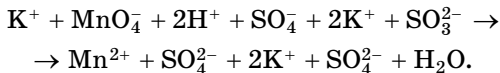
Большинство окислительно-восстановительных реакций протекает в растворах. Однако метод электронного баланса, с которым знакомят в школе, не отражает реальные реакции в растворе, поскольку не рассматривает ни реальных ионов, ни кислотности среды.

В курсе высшей школы пользуются методом полуреакций. В этом методе записываются отдельно полуреакции восстановления окислителя и окисления восстановителя с учетом реальных соединений, в виде которых они участвуют в реакции, и реальной кислотности раствора.

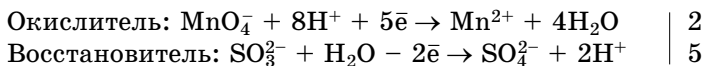
Рассмотрим схему окислительно-восстановительной реакции:



Представим ее в молекулярно-ионном виде:



Запишем отдельно полуреакцию восстановления окислителя и полуреакцию окисления восстановителя. При этом можно воспользоваться стандартными таблицами полуреакций (см. табл. 11):

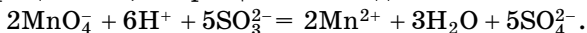


Уравниваем число отданных и принятых электронов, пользуясь правилом баланса электронов.

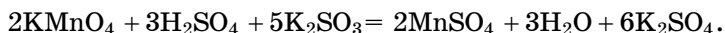
Правило баланса электронов:

Число электронов, отданных восстановителем в окислительно-восстановительной реакции, равно числу электронов, принятых окислителем.

Из двух полуреакций составляем суммарную реакцию в молекулярно-ионном виде с учетом найденных коэффициентов, сокращая в ней одинаковые члены:



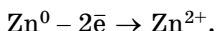
Окончательно записываем уравнение реакции в молекулярном виде, добавляя недостающие ионы (здесь — катионы калия):



Полуреакции восстановления некоторых окислителей представлены в таблице 11 на с. 178.

13.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ)

Если опустить, например, цинковую пластинку в воду, то в соответствии с законами термодинамики (см. условие перехода вещества из одной фазы в другую — раздел 11.4) будет происходить переход металла в виде катионов Zn^{2+} в воду. Сама пластинка при этом будет приобретать отрицательный заряд за счет отдаваемых цинком электронов в соответствии со следующей полуреакцией:



Таким образом, записанные выше полуреакции не являются чисто теоретическими, а отражают реальные процессы, протекающие, например, при погружении металлов в раствор.

Появление катионов цинка в растворе будет сопровождаться обратной реакцией их восстановления с осаждением металлического цинка на пластинке. Через определенное время в системе установится равновесие между отрицательно заряженной металлической пластинкой (электродом) и противоположно заряженным раствором. При этом на границе металл–раствор ионов появится разность потенциалов, т. е. пластинка приобретет определенный потенциал по отношению к раствору, величина которого постоянна при определенной температуре в состоянии равновесия в системе: металл–раствор его катионов.

Этот потенциал в стандартных условиях называется стандартным окислительно-восстановительным или, в случае металлов, электродным потенциалом и обозначается для цинка следующим образом:

$$E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0.$$

Таблица 11

**Стандартные электродные потенциалы некоторых
окислительно-восстановительных систем в водных
растворах при 25°C**

Окисленная форма	Восстановленная форма	Электродная реакция	E^0 , В
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2$	0
S	S^{2-}	$S + 2\bar{e} \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,51
$PbSO_4$	$Pb + SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,356
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}	Cu^+	$Cu^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
$SO_4^{2-} + 2H^+$	$SO_3^{2-} + H_2O$	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	+0,22
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
$1/2 O_2 + H_2O$	$2OH^-$	$1/2 O_2 + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2OH^-$	+0,401
$1/2 I_2 (ж)$	I^-	$1/2 I_2 + \bar{e} \rightleftharpoons I^-$	+0,536
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,564
$MnO_4^- +$	$MnO_2(k) + 4OH^-$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightleftharpoons MnO_2(k) + 4OH^-$	+0,57
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$2Hg^{2+}$	Hg_2^{2+}	$2Hg^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,91
$NO_3^- + 3H^+$	$HNO_2^- + H_2O$	$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons HNO_2^- + H_2O$	+0,94
$NO_3^- + 4H^+$	$NO + 2H_2O$	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
$HNO_2 + H^+$	$NO + H_2O$	$HNO_2 + H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons NO + H_2O$	+1
$1/2 Br_2 (ж)$	Br^-	$1/2 Br_2(ж) + \bar{e} \rightleftharpoons Br^-$	+1,065
$IO_3^- + 6H^+$	$I^- + 3H_2O$	$IO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	+1,195
$O_2 + 4H^+$	$2H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
$1/2 Cl_2(r)$	Cl^-	$1/2 Cl_2(r) + \bar{e} \rightleftharpoons Cl^-$	+1,36
$ClO_3^- + 6H^+$	$Cl^- + 3H_2O$	$ClO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+1,44
$PbO_2 + 4H^+$	$Pb^{2+} + 2H_2O$	$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$MnO_4^- + H^+$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	$MnO_4^- + H^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2H_2O$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$H_2O_2 + 2H^+$	$2H_2O$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$Co^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,82
$S_2O_8^{2-}$	$2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,01
$1/2 F_2(r)$	F^-	$1/2 F_2(r) + \bar{e} \rightleftharpoons F^-$	+2,87

Следует обратить внимание на то, что в числитель дроби помещается окисленная форма элемента (соединения), а в знаменатель — восстановленная.

Электродным потенциалом металла называется разность потенциалов на границе металл–раствор, содержащий его катионы, в равновесных условиях. Она измеряется в вольтах.

Величина электродного потенциала является количественной характеристикой восстановительной активности металла и окислительной активности его катионов.

В общем случае для химических соединений можно дать следующее определение: окислительно-восстановительный потенциал (ред-окс потенциал) является количественной характеристикой окислительной и восстановительной активности соединения в растворе (табл. 11).

Правило.

Чем выше восстановительная активность самого металла, тем ниже окислительная активность его катионов, и наоборот.

Например, цинк является активным восстановителем (окисляется на воздухе, поэтому покрыт пленкой оксида), а его катионы обладают очень низкой окислительной активностью, т. е. устойчивы в обычных условиях. Катионы меди Cu^{2+} являются активными окислителями, а металл — очень слабым восстановителем, поэтому в природе часто встречается в чистом (самородном) виде.

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно, поэтому на практике пользуются его величиной по отношению к стандартному потенциалу, в качестве которого принят потенциал водородного электрода. Водородный электрод представляет собой газообразный водород, абсорбированный (растворенный) в платине, погруженной в раствор кислоты.

Правило.

В стандартных условиях ($a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, 298 К, $p(\text{H}_2) = 1$ атм) величина потенциала водородного электрода принята равной нулю.

$$E_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 = 0. \quad (196)$$

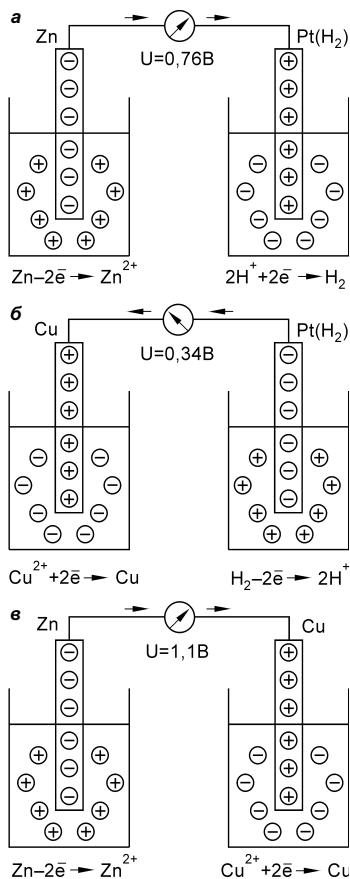
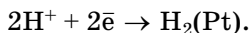


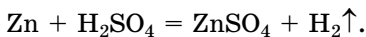
Рис. 31

Гальванические элементы
и процессы, протекающие
на электродах

На водородном электроде в соединении с цинковым электродом протекает реакция восстановления катионов водорода:



Если соединить цинковый электрод (Zn/ZnSO_4) и водородный электрод ($\text{H}_2(\text{Pt})/\text{H}_2\text{SO}_4$) металлическим проводником, то по нему потечет ток в направлении от цинкового к водородному электроду. В результате мы получим гальванический элемент (рис. 31а), в котором протекает суммарная реакция:



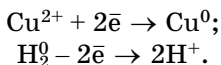
Электродный потенциал цинка, измеренный в стандартных условиях по отношению к водородному электроду (напряжение в гальваническом элементе), равен:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}.$$

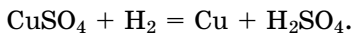
Если взять медный электрод (Cu/CuSO_4) и соединить его проводником с водород-

ным электродом, то в этой системе ток потечет от водородного к медному электроду (рис. 31б).

На электродах будут протекать следующие полуреакции:



Суммарная окислительно-восстановительная реакция в этом гальваническом элементе:



Электродный потенциал медного электрода, измеренный в стандартных условиях, равен:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В.}$$

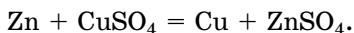
Сравнение электродных потенциалов цинка и меди показывает, что меньшая величина потенциала соответствует более сильному металлу-восстановителю и более слабому его катиону-окислителю.

Отсюда можно сделать следующие выводы:

Электродный потенциал (окислительно-восстановительный или ред-окс потенциал) является характеристикой окислительной активности окисленной формы элемента и восстановительной активности его восстановленной формы. Чем он выше, тем больше активность окисленной и меньше активность восстановленной формы элемента.

13.4. ЭДС ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Значения стандартных электродных потенциалов соответствующих пар приведены в таблицах (см. табл. 11). Зная эти значения, можно рассчитать разность напряжений на электродах или электродвижущую силу (ЭДС) соответствующего гальванического элемента в стандартных условиях. Так, если соединить цинковый и медный электроды проводником, то ток потечет в направлении от первого ко второму, т. е. от восстановителя (Zn), отдающего электроны, к окислителю, принимающему электроны (Cu^{2+}) (рис. 31б). В системе будет протекать суммарная реакция:



ЭДС гальванического элемента (его напряжение) — всегда величина положительная. Она будет рассчитываться как разность потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\varepsilon = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст.}} \quad (197)$$

Правило.

ЭДС окислительно-восстановительной реакции равна разности электродных потенциалов окислителя и восстановителя.

В стандартных условиях для приведенного медно-цинкового элемента:

$$\varepsilon = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$

Реальная величина ред-окс потенциала зависит от многих факторов (температуры, концентрации, pH и др.). В условиях, отличных от стандартных, ее расчет проводят по уравнению Нернста.

Уравнение Нернста.

$$E_{\text{ок.}/\text{восст.}} = E_{\text{ок.}/\text{восст.}}^0 + (RT/nF) \ln(Pa_{\text{ок.}}/Pa_{\text{восст.}}). \quad (198)$$

Здесь E^0 — стандартный потенциал данной пары, F — константа Фарадея, показывающая, какое количество электричества переносит один моль электронов (96485 кул/моль), n — число электронов, принимаемое окисленной или, что тоже, отдаваемое восстановленной формой элемента (соединения), $Pa_{\text{ок.}}$ и $Pa_{\text{восст.}}$ — произведения активностей всех соединений, находящихся, соответственно, в левой и правой частях полуреакции восстановления окислителя.

Для простейшей полуреакции при комнатной температуре после подстановки констант и замены натурального логарифма на десятичный получаем более удобную форму уравнения:

$$E_{\text{ок.}/\text{восст.}} = E_{\text{ок.}/\text{восст.}}^0 + (0,059/n) \lg(a_{\text{ок.}}/a_{\text{восст.}}). \quad (199)$$

Или, в случае очень низких концентраций ионов в растворе, когда их активности могут быть заменены молярными концентрациями:

$$E_{\text{ок.}/\text{восст.}} = E_{\text{ок.}/\text{восст.}}^0 + (0,059/n) \lg(C_{\text{ок.}}/C_{\text{восст.}}). \quad (200)$$

Например, для пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, которой соответствует полуреакция восстановления перманганат-аниона в кислой среде $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ уравнение Нернста будет записано следующим образом:

$$E_{\text{ок.}/\text{восст.}} = E_{\text{ок.}/\text{восст.}}^0 + (0,059/5) \lg([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}])$$

с учетом того, что концентрация воды в растворе намного больше концентраций остальных участников реакции и может считаться постоянной.

13.5. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

Выведем уравнение для определения ЭДС реакции:

Окислитель₁ + Восстановитель₂ = Восстановитель₁ + Окислитель₂
с использованием уравнения Нернста для окислителя и восстановителя (198) и определения (197).

$$\varepsilon = E_{\text{ок.1}} / \text{восст.1} - E_{\text{ок.2}} / \text{восст.2} = E_{\text{ок.1}}^0 / \text{восст.1} - E_{\text{ок.2}}^0 / \text{восст.2} + \\ + (RT/nF) \ln(a_{\text{ок.1}} a_{\text{восст.2}} / a_{\text{ок.2}} a_{\text{восст.1}}).$$

С учетом выражения для константы равновесия реакции (уравнение 88), записанной для активностей

$$K = \frac{a_{\text{ок.2}} a_{\text{восст.1}}}{a_{\text{ок.1}} a_{\text{восст.2}}}$$

получаем:

$$\varepsilon = \Delta E^0 - (RT/nF) \ln K. \quad (201)$$

В состоянии равновесия ток по проводнику не пойдет, т. е. напряжение элемента равно нулю:

$$\varepsilon = 0.$$

В этом состоянии, приравнявая правую часть приведенного уравнения нулю, получаем:

$$nF\Delta E^0 = RT \ln K. \quad (202)$$

Последняя величина, взятая со знаком минус, равна изменению энергии Гиббса в стандартных условиях (уравнение 103). Следовательно:

$$-\Delta G^0 = RT \ln K = nF\Delta E^0. \quad (203)$$

Процесс будет протекать самопроизвольно (см. уравнение 55), когда:

$$\Delta G^0 < 0.$$

Для этого, как следует из полученного выражения 203, необходимо, чтобы выполнялось следующее условие:

$$\Delta E^0 > 0. \quad (204)$$

Это, в свою очередь, будет наблюдаться тогда, когда электродный потенциал первой пары (окислителя) будет больше, чем второй (восстановителя) (уравнение 197).

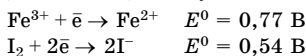
Правила.

1. Окислительно-восстановительные реакции протекают слева направо тогда, когда ЭДС соответствующего гальванического элемента положительна.

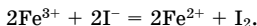
2. Окислителем в данной системе будет являться соединение, имеющее большую величину окислительно-восстановительного потенциала.

ПРИМЕР.

Для определения направления протекания окислительно-восстановительной реакции в системе: Fe^{3+} , Fe^{2+} , I^- , I_2 запишем соответствующие уравнения полуреакций и найдем в таблице стандартные значения ред-окс потенциалов участников.



В соответствии с приведенным правилом окислителем в данной системе будет ион Fe^{3+} , а восстановителем I_2 . Таким образом, в системе будет протекать следующая реакция:



Величина ЭДС соответствующего элемента в стандартных условиях будет равна:

$$\varepsilon^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,23 \text{ В}.$$

Расчет для этой реакции изменения стандартного значения энергии Гиббса и константы равновесия дает значения:

$$\Delta G^0 = -22,7 \text{ кДж}, K = 9,4 \cdot 10^3.$$

Следовательно, равновесие этой реакции существенно сминуто в сторону продуктов реакции.

Таким образом, определение ЭДС реакции позволяет находить соответствующие термодинамические параметры окислительно-восстановительных реакций.

13.6. РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

В случае металлов их стандартные электродные потенциалы сведены в определенный ряд, который называется ряд напряжений металлов.

Ряд напряжений металлов — все металлы, расположенные в порядке возрастания их окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 12).

Ряд напряжений металлов*
(Ряд стандартных электродных потенциалов, E^0 , В)

Li	K	Ca	Mg	Al	Zn	Fe	Sn	(H ₂)	Cu	Ag	Pt	Au
Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺
-3,05	-2,93	-2,87	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,14	0	0,34	0,80	1,20	1,50

* Выборочно (полностью см. табл. 12).

В первой строке стоят металлы в порядке уменьшения их восстановительной активности, а во второй их катионы в порядке увеличения их окислительной активности. Последовательность в расположении металлов, как правило, соответствует их месту в соответствующих группах и подгруппах Периодической системы. Слева направо: IA-подгруппа (Li, K), IIA-подгруппа (Ca, Mg), IIIA-подгруппа (Al) и далее *d*-элементы. В конце ряда располагаются так называемые благородные металлы (Ag, Pt, Au). Анализ этого ряда позволяет сделать некоторые выводы.

1. $E_{\text{Li}^+/\text{Li}^0}^0$ — минимален, $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0}^0$ — максимален, следовательно, литий — самый сильный восстановитель из металлов, а ион золота — самый сильный окислитель из катионов металлов.

Таблица 12

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Электродная реакция	E^0 , в	Электрод	Электродная реакция	E^0 , в
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045	Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925	Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Rb ⁺ /Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925	Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Cs ⁺ /Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923	Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866	Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714	Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363	H ⁺ /SH ₂	$\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662	Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,179	Hg ²⁺ /2Hg	$\text{Hg}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,788
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763	Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744	Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498

2. Любой металл, стоящий левее, т. е. имеющий величину электродного потенциала меньшую, чем у другого металла, стоящего правее, должен вытеснять (восстанавливать) последний из его соединений.

3. Все металлы, имеющие отрицательную величину электродного потенциала, должны восстанавливать катион водорода, т. е. растворяться в кислотах-неокислителях с выделением водорода, а металлы, имеющие положительную величину потенциала, не должны растворяться в таких кислотах.

4. В процессе электролиза при восстановлении катионов на катоде первым должен восстанавливаться катион металла, стоящего правее, т. е. более сильный катион-окислитель.

13.7. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

В растворах электролитов в неравновесных условиях, как правило, разные части раствора отличаются составом или концентрацией ионов (см. рис. 32). Следовательно, в соответствии с уравнением Нернста, в таких растворах разные части должны отличаться величиной окислительно-восстановительного потенциала, т. е. должна наблюдаться разность потенциалов на границе двух растворов разного состава или концентрации (скачок потенциала).

Диффузионный потенциал — разность потенциалов на границе между разными по составу или концентрации растворами.

Появление диффузионного потенциала связано с различиями в подвижности разных ионов.

ПРИМЕР.

Если осторожно наслить раствор соляной кислоты на воду, то будет наблюдаться движение ионов из раствора в воду (рис. 32). При этом скорость движения катионов водорода примерно в пять раз больше, чем хлорид-анионов, поскольку последние имеют больший размер и значительную степень гидратации в воде.

В результате через сравнительно небольшой промежуток времени нижний раствор будет обогащен положительно заряженными протонами, а верхний — отрицательно заряженными хлорид-анионами. Тогда на границе двух растворов возникнет разность потенциалов (скачок потенциала), которая может составлять до десяти милливольт.

В случае электролита, диссоциирующего на два однозарядных иона, эта разность потенциалов рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{(l_k - l_a)}{(l_k + l_a)} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (205)$$

Здесь l_a , l_k — подвижности аниона и катиона, a_1 , a_2 — активности электролита в нижнем и верхнем растворах, причем $a_1 > a_2$.

Следует заметить, что указанная разность потенциалов через определенное время исчезает, т. е. она фактически является неравновесной величиной, в отличие от мембранного потенциала (см. ниже).

В случае гальванического элемента расчет электродвижущей силы должен содержать поправку на ее изменение в результате появления диффузионного потенциала, уменьшающего реальное значение ЭДС. Однако этот фактор может быть устранен введением на границу двух растворов раствора электролита, имеющего близкие значения подвижности обоих ионов, например KCl (так называемый хлор-калиевый мостик).

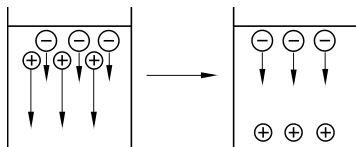


Рис. 32

Схема появления диффузионного потенциала

13.8. МЕМБРАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Если на границе двух растворов, рассмотренных выше, поместить мембрану, избирательно пропускающую только ионы одного вида, то скачок потенциала на этой границе возрастет и будет оставаться постоянным во времени при неизменных условиях.

Мембранный потенциал — разность потенциалов на границе между разными по составу или концентрации растворами, разделенными мембраной, проницаемой только для ионов одного типа.

Различная проницаемость мембраны по отношению к разным ионам может быть связана либо с ее зарядом (полимерная мембрана, образованная поликатионами или полианионами), отталкивающим одноименно заряженные ионы, либо с размером пор.

Рассмотрим мембрану, сделанную из полиэлектролита, например, из частично сшитой полиакриловой кислоты (полианион). В состав этого полимера входят карбоксильные группы, которые в результате диссоциации в растворе заряжаются отрицательно. Поместим эту мембрану между двумя растворами, например, соляной кислоты различной концентрации. Отрицательный заряд мембраны будет препятствовать прохождению через нее хлорид-анионов и способствовать прохождению катионов водорода.

В результате катионы будут накапливаться в одной части раствора, а анионы — в другой. На границе двух частей раствора будет наблюдаться скачок потенциала (рис. 33).

Величина мембранного потенциала рассчитывается по формуле:

$$E = (RT/F)\ln(a_1/a_2) \quad (206)$$

Здесь a_1 и a_2 — активности ионов в первом и втором растворах.

Величина мембранного потенциала более значительна, чем диффузионного потенциала. Она может достигать нескольких десятков милливольт.

Если взять, например, растворы KCl с концентрацией 0,1 моль/л и 0,01 моль/л, разделенные полимерной полупроницаемой мембраной, то на их границе возникнет разность потенциалов 45–55 мВ.

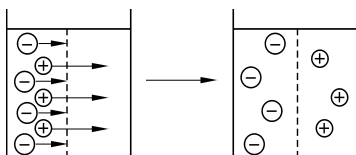


Рис. 33
Схема появления мембранного потенциала

13.9. ЗНАЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ИХ РОЛЬ В БИОЛОГИИ

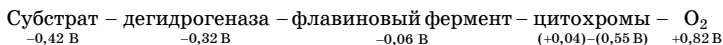
Окислительно-восстановительные реакции распространены в природе и в технике. К ним относятся процессы окисления металлов (ржавления), восстановления их из руд, в том числе электрохимическими способами. Связывание атмосферного азота, дубление кож, производство различных химических препаратов (лекарственных препаратов, красителей и др.), создание химических источников тока — все это и многое другое основано на окислительно-восстановительных реакциях.

Многие процессы жизнедеятельности организма также в основе своей являются окислительно-восстановительными реакциями, например, процессы окисления питательных веществ, дыхание, усвоение углекислого газа растениями и др.

К окислительно-восстановительным системам относятся: гем/гематин; цитохром, содержащий Fe^{3+} и Fe^{2+} ; цистин/цистеин; окисленная и восстановленная формы аскорбиновой кислоты и др.

Перенос электронов с субстрата (восстановителя) на кислород (окислитель) непрерывно осуществляется в тканях и представляет собой цепь окислительно-восстановительных реакций. Каждое звено этой цепи характеризуется определенным окислительно-восстановительным потенциалом.

Рассмотрим цепь ферментативных процессов (приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов):



В этой цепи каждое промежуточное звено может быть окислителем по отношению к предыдущему звену и восстановителем по отношению к последующему.

Многие мембранные процессы в клетках связаны с появлением и изменением их мембранного потенциала. Клеточные стенки защищают внутриклеточное пространство от внешней среды. Мембрана клетки обладает избирательной проницаемостью. Она пропускает внутрь ионы калия,

а наружу — ионы натрия. Это связано с работой так называемых натрий-калиевых насосов — специфических белков в структуре мембраны. Разность концентраций ионов приводит к появлению мембранного потенциала, играющего важную роль в функционировании клетки.

ПРИМЕР.

Механизм возникновения нервного возбуждения и его передачи нервными волокнами связан с изменением величины мембранного потенциала:

Исходная мембрана ($E = \text{const}$)	$\text{Na}^+ \text{ I I } \text{K}^+$
Раздражитель ($\uparrow E$)	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{I I} \leftarrow \text{K}^+$
«Насос» ($\downarrow E$)	$\text{K}^+ \rightarrow \text{I I} \leftarrow \text{Na}^+$
Исходное состояние ($E = \text{const}$)	$\text{Na}^+ \text{ I I } \text{K}^+$

Этот процесс, так же как и другие процессы жизнедеятельности организма, невозможен без энергии, накапливающейся в виде аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). АТФ, в результате превращения в АДФ и АМФ выделяет энергию, используемую, в частности, на восстановление мембранного потенциала.

Все процессы накопления энергии в клетке осуществляются с участием митохондрий, которые являются АТФ-производящими органеллами. Локализованные в них компоненты образуют своего рода биохимическую батарею, в которой происходит транспорт электронов и которая вырабатывает энергию для синтеза АТФ.

ЛИТЕРАТУРА

- Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2001.
Браун Т., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. М.: Мир, 1982.
Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1990.
Ершов Ю. А. Общая химия. М.: Высшая школа, 2001.
Кемпбел Дж. Современная общая химия: В 3 т. М.: Мир, 1975.
Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Высшая школа, 1985.
Лидин Р. А., Аликберов Л. Ю., Логинова Г. П. Неорганическая химия в вопросах. М.: Химия, 1991.
Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2 т. М.: Химия, 1973.
Пиментал Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973.
Полторак О., Ковба Л. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984.
Степин Б. Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. М.: Высшая школа, 1990.
Угай Я. А. Общая химия. М.: Высшая школа, 1984.
Угай Я. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1989.
Угай Я. А. Общая химия и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997.
Фриментал М. Химия в действии: В 2 ч. М.: Мир, 1991.
Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Краткая историческая справка	4
Глава 1. Основные понятия и законы химии.	
Атомно-молекулярное учение	8
1.1. Место химии среди других наук	8
1.2. Основные понятия химии. Атомно-молекулярное учение	9
1.3. Основные законы химии	11
1.4. Эквивалент. Закон эквивалентных отношений	15
1.5. Основные газовые законы	17
Глава 2. Строение атома	18
2.1. Элементарные частицы, образующие атом	18
2.2. Модели атома Э. Резерфорда и Н. Бора	18
2.3. Основные принципы и положения квантовой механики. Современная модель атома	21
2.4. Уравнение Шредингера	22
2.5. Квантовые числа	25
2.6. Электронные конфигурации атомов. Принцип Паули. Принцип минимальной энергии. Правила Хунда и Клечковского	28
2.7. Свойства атомов	34
2.8. Строение и превращения атомного ядра	36
Глава 3. Периодический закон и Периодическая система элементов	38
3.1. Периодический закон	38
3.2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	39
3.3. Закономерности элементов и соединений	40
3.4. Значение Периодического закона	47
Глава 4. Химическая связь и строение молекул	49
4.1. Основные постулаты и гипотезы	49
4.2. Теории образования ковалентной связи	51
4.3. Типы внутримолекулярных связей	55
4.4. Межмолекулярные взаимодействия	59
4.5. Биологическая роль межмолекулярных взаимодействий	61
Глава 5. Комплексные соединения	62
5.1. Основные понятия. Координационная теория Вернера	62
5.2. Типы и номенклатура комплексов	64
5.3. Название комплексного соединения	66
5.4. Строение комплексных соединений	66
5.5. Природа химической связи в комплексах	67
5.6. Взаимовлияние в комплексах	70
5.7. Диссоциация комплексов	70
5.8. Получение комплексов	72
5.9. Применение комплексов, их биологическая роль	72
Глава 6. Энергетика химических процессов	74
6.1. Основные понятия термодинамики	74
6.2. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики	76
6.3. Энтальпия	77
6.4. Законы термохимии	80
6.5. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики	81
6.6. Энергии Гиббса и Гельмгольца	84

6.7. Термодинамическое условие самопроизвольного процесса . . .	86
6.8. Химический потенциал	88
6.9. Понятие о термодинамике биологических систем	89
Глава 7. Кинетика химических реакций.	91
7.1. Основные понятия химической кинетики	91
7.2. Закон действующих масс (кинетический)	92
7.3. Примеры особых реакций	93
7.4. Формальная кинетика	94
7.5. Определение порядка реакций	97
7.6. Факторы, влияющие на скорость реакции	97
7.7. Причины ускорения реакций при нагревании	99
7.8. Кинетические представления в биологии	100
Глава 8. Сложные реакции	101
8.1. Понятие о ферментативном катализе	107
Глава 9. Химическое равновесие	108
9.1. Условие равновесия в химической реакции	108
9.2. Кинетическая концепция равновесия. Закон действующих масс (термодинамический)	109
9.3. Термодинамическая концепция равновесия	111
9.4. Константа равновесия и энергия Гиббса	112
9.5. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле Шателье–Брауна	113
9.6. Равновесие в гетерогенных реакциях	117
9.7. Равновесие в биологических системах	119
Глава 10. Фазовые равновесия	120
10.1. Агрегатные состояния вещества	120
10.2. Фазовые переходы	122
10.3. Фазовая диаграмма вещества	124
10.4. Правило фаз Гиббса	126
10.5. Фазовые состояния веществ в организме	128
Глава 11. Растворы	129
11.1. Основные понятия и классификация растворов	129
11.2. Способы выражения состава раствора	131
11.3. Теории образования растворов	132
11.4. Термодинамическое условие растворения	132
11.5. Идеальные растворы. Уравнение Вант-Гоффа. Закон Генри. Первый закон Рауля	133
11.6. Реальные растворы	136
11.7. Растворение газов в жидкости	137
11.8. Растворение твердых тел в жидкости	138
11.9. Диффузия. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа	139
11.10. Закон Фика. Уравнение Эйнштейна. Вязкость	142
11.11. Эбулиоскопия. Второй закон Рауля (эбулиоскопический)	142
11.12. Криоскопия. Второй закон Рауля (криоскопический)	144
11.13. Растворы в природе	144
11.14. Осмос в организме	145
Глава 12. Растворы электролитов	147
12.1. Изотонический коэффициент	147
12.2. Теория электролитической диссоциации	148
12.3. Степень и константа диссоциации	149
12.4. Классификация электролитов	150
12.5. Молекулярно-ионные уравнения	152
12.6. Растворимость электролитов в воде	154
12.7. Факторы, влияющие на степень диссоциации электролита	156
12.8. Сильные электролиты. Активность. Ионная сила раствора	159
12.9. Слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда	161
12.10. Диссоциация воды. Водородный показатель (pH)	163
12.11. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза	166
12.12. Факторы, влияющие на степень гидролиза	168
12.13. Гидролиз солей, образованных двувалентными ионами	170

12.14. Буферные системы. pH буферного раствора.	
Буферная емкость	170
12.15. Применение буферных растворов. Их биологическая роль . .	173
Глава 13. Окислительно-восстановительные реакции	174
13.1. Основные понятия.	
Типичные окислители и восстановители	174
13.2. Составление уравнений	
окислительно-восстановительных реакций	176
13.3. Окислительно-восстановительный потенциал	
(электродный потенциал)	177
13.4. ЭДС окислительно-восстановительной реакции.	
Уравнение Нернста	181
13.5. Направление окислительно-восстановительной реакции . . .	183
13.6. Ряд напряжений металлов	184
13.7. Диффузионный потенциал	185
13.8. Мембранный потенциал	186
13.9. Значение окислительно-восстановительных реакций,	
их роль в биологии	188
Литература	189

Владислав Викторович ЕГОРОВ
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Краткий курс для студентов
сельскохозяйственных вузов
У Ч Е Б Н И К

Издание второе, стереотипное

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *М. В. Рудкевич*

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. Ю. 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 18.01.17.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 10,08. Тираж 150 экз.

Заказ № 072-17.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в ПАО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.