

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Иваново

2017

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Иваново 2017

УДК 54

ББК 24.1

Авторы: С.Г. Пуховская, Н.А. Фомина, А.С. Вашурин, Е.В. Румянцев,
М.Г. Киселев

Общая химия: учеб. пособие / [С.Г. Пуховская, и др.]; Иван. гос. хим. –
технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 162 с.

Учебное пособие содержит курс лекций и учебные материалы для организации эффективной подготовки студентов 1–2-х курсов химико-технологических специальностей вузов, изучающих общую химию в течение одного семестра. Значительное внимание уделено вопросам, смежным с программным материалом по основным разделам неорганической, органической и физической химии. Предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Захаров А.Г.

(ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

доктор химических наук, профессор Сырбу С.А.

(ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»)

ISBN 978-5-9616-0532-6

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
1. Основные классы неорганических соединений. номенклатура неорганических соединений	8
2. Основные химические понятия и законы атомно-молекулярного учения	15
3. Основные законы химии	18
Закон сохранения массы и энергии	18
Закон постоянства состава.....	19
Закон кратных отношений.....	20
Газовые законы	21
4. Квантово-механические закономерности, лежащие в основе строения атома.....	23
Волновое уравнение	26
Квантовомеханическое объяснение строения атома	26
5. Характеристика электронов квантовыми числами	27
6. Периодический закон и свойства элементов	34
Структура периодической системы	35
Периодичность свойств химических элементов и их соединений	37
Значение периодического закона	43
7. Химическая связь и строение молекул	44
Ионная связь	45
Ковалентная связь. Метод валентных связей	46
Способы образования ковалентной связи.....	53
Гибридизация атомных орбиталей	55
Метод молекулярных орбиталей	58
Двухцентровые молекулярные орбитали	58
Водородная связь	63
Силы Ван-дер-Ваальса	64
Диполь-дипольное притяжение	65
Индукционное взаимодействие	66
Дисперсионное взаимодействие	67
Межмолекулярное отталкивание	68
8. Основы химической термодинамики	68
Основные понятия химической термодинамики	68

Энергетические эффекты химических реакций	71
Химические реакции при постоянном давлении и объеме. Энтальпия	73
Энтальпии (теплоты) образования химических соединений.....	75
Термохимические уравнения	77
Основные законы термохимии	78
Энтропия. Направленность химических реакций	81
Понятие об энтропии	82
Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)	86
9. Кинетика химических реакций	89
Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ	91
Молекулярность элементарных реакций	92
Зависимость скорости реакции от температуры	93
Влияние катализаторов на скорость реакции	95
Механизмы химических реакций	96
Химическое равновесие	97
Различные способы выражения константы равновесия	99
Влияние температуры на константу равновесия	100
Равновесие в гетерогенных системах	101
Смещение химического равновесия при изменении условий.	102
Принцип Ле Шателье	102
10. Основы химии растворов	103
Концентрация растворов и способы ее выражения	104
Процессы, сопровождающие образование растворов	105
Энергетический эффект растворения	106
Растворимость твердых веществ	108
Растворимость жидкостей	109
Растворимость газов	110
Понятие о стандартном состоянии веществ в растворе	111
Температура кипения и замерзания (кристаллизации) растворов	112
11. Растворы электролитов. кислотно-основные взаимодействия в растворах	115
Теория электролитической диссоциации	116
Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабых электролитов	120
Растворы сильных электролитов	121

Ионная сила раствора	122
Взаимосвязь между коэффициентом активности и ионной силой раствора.....	123
Произведение растворимости, его взаимосвязь с растворимостью.	
Условия образования и растворения осадка.....	123
Ионное произведение воды. pH и pOH растворов. Способы измерения pH . Индикаторы	125
Буферные растворы	127
12. Реакции в неорганической химии	129
Константа гидролиза	135
Окислительно-восстановительные процессы	135
Важнейшие окислители и восстановители. Классификация окислительно-восстановительных реакций	139
Гальванические элементы. Направление окислительно-восстановительных реакций	140
13. Координационные соединения	144
Основные понятия координационной теории	145
Классификация координационных соединений	146
Номенклатура координационных соединений	148
Устойчивость комплексных соединений в растворе	150
Комплексные соединения без внешней сферы	150
Отщепление ионов внешней сферы	151
Обратимая диссоциация комплексов	151
Ступенчатая и полная константы образования	152
Константы образования и прочность комплексов	153
Константы нестойкости	154
Примеры образования и разрушения комплексов	156
Список литературы	161

ВВЕДЕНИЕ

Химия – наука о веществах и их превращениях, сопровождающихся изменением их физических и химических свойств. Она является одной из фундаментальных естественных наук, знание которой необходимо для плодотворной творческой деятельности квалифицированного специалиста любой специальности.

Современная химия — это комплекс научных дисциплин: неорганической, органической, аналитической, физической, коллоидной, квантовой химии, электрохимии, кристаллохимии, биохимии, фотохимии, радиационной и радиохимии, лазерной химии и др.

Фундамент химической науки — общая химия исследует основные законы и формулирует понятия химических процессов и явлений, показывает логические связи между различными областями знаний о веществах и их превращениях, позволяет ориентироваться в многообразном мире современной химии. Понимание основных химических концепций необходимо во всех областях науки, техники и технологии, поскольку почти вся практическая деятельность человечества связана с применением тех или иных веществ.

Нет почти ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Особенно велика ее роль в развитии технологий получения продукции с использованием микробиологического синтеза, биокатализа, генной инженерии и нанобиотехнологий, микроэлектроники, автоматики, вычислительной техники, систем связи, технологии производства радиоэлектронных и электронно-вычислительных систем. Интересы этих отраслей требуют от химической науки новых конструкционных материалов, высококачественных диэлектриков, прецизионных сплавов, сверхтвердых, сверхчистых, сверхпроводящих материалов с комплексом определенных порой уникальных физико-химических и электрофизических свойств, которыми не обладают природные вещества. Высокие стандарты предъявляются к качеству и методам контроля соответствующих параметров выпускаемой продукции.

Интенсификация производственной деятельности выдвигает ряд проблем, связанных с охраной окружающей среды, с соблюдением экологических требований. Решение всех этих вопросов невозможно без понимания химических законов и процессов.

Изучаемый в вузе курс общей и неорганической химии имеет большое значение для подготовки высококвалифицированных специалистов и исследователей, хорошо знакомых не только с новейшими достижениями теории и практики по своей специальности, но и обладающих широким научно-техническим кругозором.

Химическая подготовка современного специалиста заключается не в накоплении фактических сведений о свойствах различных материалов, не в запоминании существующих технологических рекомендаций, а в формировании необходимых компетенций, позволяющих критически осмысливать накопленный опыт и создавать новые технологические процессы, в полной мере соответствующие потребностям современного общества и реалиям настоящего времени.

Предлагаемый курс лекций направлен на самостоятельную подготовку специалистов, которым предстоит работать в отраслях промышленного производства микроэлектронных приборов, вакуумных и плазмохимических установок различного функционального назначения, заниматься метрологическими испытаниями, совершенствованием системы стандартизации, сертификации выпускаемой продукции. В него включены теоретические вопросы строения вещества, химической связи и ее реализации в структуре твердых тел, основные кинетические и термодинамические закономерности протекания физико-химических и электрохимических процессов, химические источники тока, вопросы коррозии металлов и методы защиты.

1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

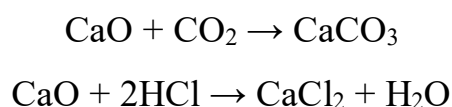
НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения классифицируются как по составу, так и по свойствам (функциональным признакам). По составу они подразделяются на двухэлементные (бинарные) и многоэлементные соединения, по функциональным признакам – на классы в зависимости от характерных функций, выполняемых ими в химических реакциях. Выделяют следующие основные классы: оксиды, кислоты, основания (как частный случай гидроксидов, т. е. соединений, содержащих группу OH^-) и соли.

Оксиды – это соединения элементов с кислородом, в которых последний является более электроотрицательным элементом, а именно проявляет степень окисления -2 . Общая формула оксидов ЭхОу . По современной номенклатуре названия этого класса строятся следующим образом: к слову «оксид» добавляется название элемента с указанием его валентности, если она непостоянная. Например, MgO – оксид магния; CO – оксид углерода (II), CO_2 – оксид углерода (IV).

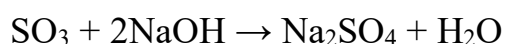
Оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие. Последних довольно мало (CO , NO , N_2O), они не образуют солей ни с кислотами, ни со щелочами. Солеобразующие оксиды делятся на основные (их гидраты – основания), кислотные (их гидраты – кислоты), амфотерные (их гидраты проявляют свойства как кислот, так и оснований).

Основными называются оксиды, способные к солеобразованию с кислотными оксидами или кислотами:



К основным оксидам относятся оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также других металлов с валентностью I, II, III. Основные оксиды образуют гидратные формы, имеющие характер оснований; последние образуются либо при непосредственном взаимодействии с водой, либо косвенным путем.

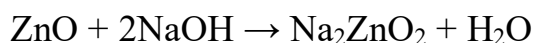
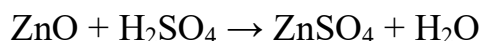
Кислотными называются оксиды, способные к солеобразованию с основными оксидами или основаниями:



Кислотные оксиды образуют неметаллы (Cl_2O , CO_2 , N_2O_5 и др.), а также металлы с валентностью V, VI, VII (V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7). Кислотные оксиды образуют гидратные формы, которые имеют характер кислот и могут быть получены при непосредственном взаимодействии с водой либо косвенным путем. Гидратные формы (в данном случае кислоты) при обезвоживании вновь образуют исходные оксиды, которые рассматриваются как ангидриды кислот:



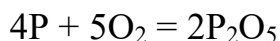
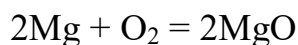
Амфотерные оксиды и их гидратные формы, т. е. амфотерные гидроксиды, являются соединениями двойной функции. Особенностью их химического поведения является способность к солеобразованию как с кислотными оксидами и кислотами, так и основными оксидами и основаниями:



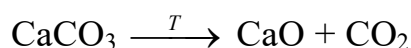
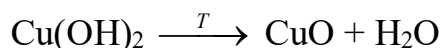
В первом случае оксид цинка ведет себя как основной оксид, во втором – как кислотный. Аналогичным образом ведут себя BeO, Al₂O₃, Cr₂O₃, SnO, PbO, MnO₂ и др.

Оксиды можно получить следующими способами:

- непосредственным взаимодействием простого вещества с кислородом:



- разложением сложных веществ:



Кислоты – вещества, при электролитической диссоциации которых катионами могут быть только положительно заряженные ионы водорода H⁺.

Анионы, образующиеся при диссоциации кислоты, принято называть кислотным остатком; он может состоять из одного элемента (Cl⁻, S⁻²) или устойчивой группы атомов разных элементов (SO₄⁻², SiO₃⁻², CN⁻, SCN⁻). При написании формул кислот, согласно принципу электронейтральности, число катионов водорода равно заряду кислотного остатка.

Основность кислоты определяется числом катионов водорода, образующихся при диссоциации молекулы кислоты: HCl – одноосновная кислота, H₂SO₄ – двухосновная, H₃PO₄ – трехосновная. Многоосновные кислоты (содержащие два и более ионов водорода) в химических реакциях могут отделять не максимально возможное число H⁺ а меньшее, то есть проявлять низшие основности.

Кислоты можно разделить на бескислородные (HCl, HBr, HCN, H₂S) и кислородосодержащие (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄).

Название кислоты производят от элемента, образующего кислоту. В случае бескислородных кислот к названию элемента или группы элементов, например, CN-циан, образующих кислоту, добавляют суффикс «о» и слово «водород»: HCN – циановодород, HF – фтороводород, H₂S – сероводород. Названия кислородосодержащих кислот зависят от степени окисления кислотообразующего элемента. Если она максимально возможная (высокая) и равна номеру группы нахождения элемента в периодической системе Д. И. Менделеева, то к названию элемента добавляют суффиксы *-н*, *-ов* или *-ев* и окончание *-ая*. Например, HNO₃ – азот-*н-ая*; H₂CrO₄ – хром-*ов-ая*; H₂SiO₃ – кремни-*ев-ая*. По мере понижения степени окисления суффиксы изменяются в такой последовательности: *-оват(ая)*, *-ист(ая)*, *-оватист(ая)*. Например, HClO₃ – хлорноватая; HClO₂ – хлористая; HOCl – хлорноватистая кислоты. Если элемент образует кислоты только в двух степенях окисления, то для названия кислоты, соответствующей низшей степени окисления элемента, используется суффикс *-ист(ая)*. Например, HNO₂ – азот-*ист-ая* кислота; H₂SO₃ – серн-*ист-ая*.

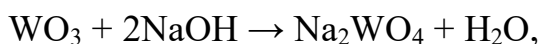
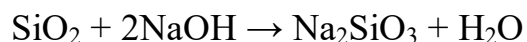
Некоторые кислоты, в зависимости от содержания молекул воды, могут находиться в *мета*- или *орто*-формах. Метагидраты содержат наименьшее количество водных остатков. Обычно они образуются из орто-гидратов после потери ими одной или нескольких молекул воды. Например, H₃PO₄ – ортофосфорная кислота; HPO₃ (H₃PO₄ – H₂O) – метафосфорная.

Кислородосодержащие кислоты могут быть получены при непосредственном взаимодействии кислотных оксидов с водой либо косвенным путем. Такие оксиды, как SO₂, N₂O₃, P₂O₅ и др., образуют кислоты при прямом взаимодействии с водой:

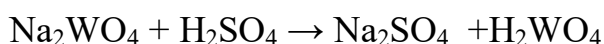
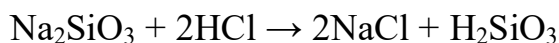


При разложении кислот вновь образуются исходные оксиды, которые поэтому рассматривают как ангидриды кислот.

В ряде случаев кислотные оксиды практически не реагируют с водой (например, SiO_2) или реагируют весьма незначительно (например, WO_3). Гидратные формы этих оксидов образуются косвенным путем, т. е. сначала их переводят в соли путем взаимодействия со щелочами:



а полученные соли разлагают растворами более сильных кислот:



Гидроксиды – вещества, содержащие группу OH^- , получаются соединением оксидов с водой. В зависимости от того, какой ион (H^+ или OH^-) образуется при электролитической диссоциации, гидроксиды бывают трех видов: основные (основания), кислотные (кислородосодержащие кислоты) и амфотерные (амфолиты).

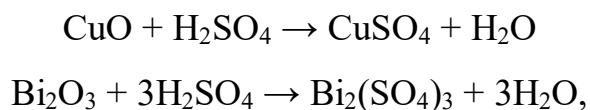
Основания – вещества, при электролитической диссоциации которых в качестве анионов образуются гидроксид-ионы OH^- . Гидроксиды щелочных металлов называют щелочами.

Кислотность основания определяется числом ионов OH^- , образующихся при диссоциации гидроксида. Максимальная кислотность соответствует электронейтральному состоянию: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – двухкислотное, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – трехкислотное. Многокислотные основания в химических реакциях могут проявлять все низшие кислотности.

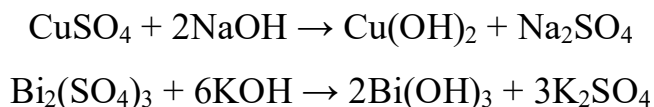
Названия оснований образуются из слова «гидроксид» и названия соответствующего металла или иона аммония (NH_4^+) с указанием его

валентности, если она переменная. Например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гидроксид кальция, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа (III), NH_4OH – гидроксид аммония.

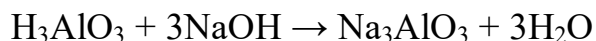
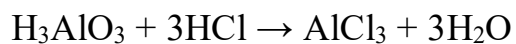
Сильные основания (гидроксиды щелочных металлов и некоторых щелочноземельных) образуются при непосредственном взаимодействии оксидов с водой. В подавляющем большинстве случаев гидратные формы, имеющие характер оснований, получают из оксидов косвенным путем. Примером могут служить гидроксид меди – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, гидроксид висмута – $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и многие другие. Для их получения надо прибегнуть к предварительному превращению данного оксида в соль, например,



а затем действовать на полученную соль щелочью, в результате чего образуется малорастворимый гидроксид металла:



Амфолиты – это гидроксиды, которые проявляют как основные, так и кислотные свойства. К ним относятся, например, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др. Амфотерные гидроксиды способны реагировать как с кислотами, так и со щелочами. С кислотами они реагируют как основания, а со щелочами – как кислоты. Чтобы установить амфотерность гидроксида, следует провести две реакции взаимодействия его с кислотой и со щелочью. Если обе реакции имеют место, то гидроксид амфотерен. Например, гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ при взаимодействии со щелочью ведет себя как кислота H_3AlO_3 (ортоалюминиевая) или HAlO_2 (метаалюминиевая):



Соли – электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (или ионы аммония NH_4^+) и анионы кислотных остатков.

Соли рассматривают как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла или гидроксильных групп в молекуле основания кислотными остатками. В зависимости от этого соли делятся на средние, кислые и основные.

Средние соли – продукты полного замещения, состоящие только из катионов металлов или NH_4^+ и анионов кислотных остатков. Чтобы правильно написать формулу какой-либо соли, следует учитывать величины зарядов катиона и аниона. Число каждого иона должно быть таким, чтобы алгебраическая сумма зарядов была равна нулю, т. е. соединение было электронейтральным. Например, сульфат хрома состоит из ионов Cr^{3+} и SO_4^{-2} , имеет состав $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, а ортофосфат кальция, состоящий из ионов Ca^{2+} и PO_4^{-3} , – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Названия солей составляют из названия аниона кислоты в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже (хлорид натрия, карбонат кальция и т. п.). Если степень окисления катиона металла переменная, ее указывают римскими цифрами в скобках (сульфат железа (II) – FeSO_4 , сульфат железа (III) – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

Кислые соли (гидросоли) – продукты неполного замещения ионов водорода многоосновных кислот катионами металлов. Их образуют только многоосновные кислоты. Признак кислой соли – наличие в составе незамещенных H^+ . Для верного написания формул кислых солей следует рассчитать заряд аниона с учетом незамещенных ионов H^+ (HCO_3^- , HPO_4^{-2} , H_2PO_4^-). Число ионов подбирается так, чтобы соединение было электронейтральным. Например, формула кислой соли из ионов Cr^{3+} и HPO_4^{-2} имеет состав $\text{Cr}_2(\text{HPO}_4)_3$.

Названия кислых солей образуются добавлением к названию аниона (кислого остатка) приставки гидро- или дигидро-, если не замещены два иона H^+ , что возможно только для трехосновных кислот: $Ca(HCO_3)_2$ – гидрокарбонат кальция, $Al_2(HPO_4)_3$ – гидроортофосфат алюминия, $Al(H_2PO_4)_3$ – дигидроортофосфат алюминия.

Основные соли (гидроксосоли) по составу являются продуктами неполного замещения гидроксогрупп основания на кислотные остатки. Их образуют только многокислотные основания. Признак гидроксосоли – наличие в составе незамещенных OH^- . Для верного написания формул основных солей следует рассчитать заряд катиона с учетом незамещенных групп OH^- ($CaOH^+$, $Al(OH)^{2+}$). Далее число ионов, как для средних и кислых солей, подбирается так, чтобы соединение было электронейтральным. Например, составить формулу гидроксосоли из ионов $Al(OH)^{2+}$ и SO_4^{-2} : $(Al(OH)_2)_2SO_4$.

Названия основных солей образуются добавлением к названию катиона металла приставки гидроксо- или дигидроксо-, если не замещены две гидроксогруппы, что возможно только для трехкислотных оснований: $(CuOH)_2CO_3$ – карбонат гидроксомеди; $AlOHSO_4$ – сульфат гидроксиалюминия, $(Al(OH)_2)_2SO_4$ – сульфат дигидроксиалюминия.

2. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

Классическое учение о строении вещества базируется, как известно, на атомно-молекулярных представлениях, впервые изложенных М. В. Ломоносовым, согласно которым все вещества состоят из мельчайших, физически неделимых частичек, обладающих способностью к взаимному сцеплению. Идеи Ломоносова за истекший период времени получили всестороннюю экспериментальную проверку и справедливость их полностью подтверждена.

В основе современного понимания атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности) строения вещества: *всякое вещество не*

является чем-то сплошным, а состоит из отдельных, очень малых частиц. Различие между веществами обусловлено различием между их частицами. *Частицы находятся в непрерывном движении и между ними существуют силы взаимодействия.*

Вещество – вид материи, которая обладает массой покоя. Состоит из элементарных частиц: электронов, протонов, нейтронов, мезонов и др. Химия изучает главным образом вещество, организованное в атомы, молекулы, ионы и радикалы. Такие вещества принято подразделять на простые и сложные (химические соединения).

Молекула (новолат. *molecula*, уменьшит. от лат. *moles* – масса), микрочастица, образованная из двух или большего числа атомов и способная к самостоятельному существованию. Имеет постоянный состав (качественный и количественный) входящих в нее атомных ядер и фиксированное число электронов и обладает совокупностью свойств, позволяющих отличать одну молекулу от других, в т.ч. от молекул того же состава.

Атом (от греч. *atomos* – неделимый), наименьшая частица химического элемента, носитель его свойств. Каждому химическому элементу соответствует совокупность определенных атомов.

Элементы химические (Э.Х.), совокупности атомов с определенным зарядом ядра Z . Д. И. Менделеев определял Э.Х. так: "материальные части простых или сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств". Формами существования Э.Х. в свободном виде являются простые вещества.

Химические элементы могут существовать в виде нескольких простых веществ, различающихся по количественному составу или кристаллическому строению. Например, кислород существует в виде диоксида O_2 (обычно называемого кислородом) и триоксида O_3 (называемого озоном), а углерод встречается в виде графита, алмаза, карбина, фуллеренов C_{60} , C_{70} . Такое явление называют *аллотропией*, а различные виды одного и того же элемента — аллотропными модификациями.

Полиморфизм (от греч. многообразный) – способность твердых веществ существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и различными же свойствами. Такие формы называются полиморфными модификациями.

Простые вещества образованы атомами одного химического элемента и потому являются формой его существования в свободном состоянии, например: сера, железо, озон, алмаз.

Сложные вещества образованы разными элементами и могут иметь состав постоянный (стехиометрические соединения или *дальтони́ды*) или меняющийся в некоторых пределах (нестехиометрические соединения или *бертолли́ды*).

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

Валентность (от лат. *valentia* – сила), способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи. Количественной мерой валентности атома элемента (Э) служит число атомов водорода или кислорода (эти элементы принято считать соответственно одно- и двухвалентными), которые элемент присоединяет, образуя гидрид ЭH_x или оксид $\text{Э}_n\text{O}_m$. Валентность элемента может быть определена и по другим атомам с известной валентностью.

В рамках электронной теории химической связи валентность атома определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов.

Формульная единица вещества — реально существующие частицы: атомы (S, C, Fe), молекулы (H_2O , CO_2), ионы (Ca^{2+} , CO_3^{2-}), радикалы (OH^\cdot , NO) и другие частицы вещества.

Соотношения между массами элементов в образуемых ими соединениях устанавливаются с помощью основных количественных законов химии, получивших название *законов стехиометрии*.

Стехиометрией называется совокупность расчетов с использованием химических формул и уравнений химических реакций. Коэффициенты, стоящие в уравнениях, отражающих условия материального баланса, называются стехиометрическими коэффициентами.

3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Закон сохранения массы и энергии

Одним из первых и основных законов химии, сформулированных и экспериментально обоснованных М. В. Ломоносовым (1756–1759 гг.), является закон сохранения массы вещества: *масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции*.

А.В. Лавуазье – французский ученый, изучая процессы горения и состав различных веществ, подтвердил открытый Ломоносовым закон сохранения массы. При этом он пришел еще к одному очень важному выводу: при химических реакциях остается постоянной не только общая масса, но и масса каждого из элементов, входящих в состав веществ. Следовательно, при химических реакциях элементы не превращаются друг в друга. В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что между массой тела (m) и его энергией (E) существует связь, выражаемая соотношением $E=mc^2$, где c – скорость света в вакууме, равная 300000 км/с. По этому закону, если в теле или в системе возникает изменение энергии ΔE , то в том же теле происходит эквивалентное изменение массы:

$$\Delta m = \Delta E / c^2.$$

Закон сохранения массы полностью справедлив только для химических реакций, сопровождающихся небольшим выделением энергии. Если же процессы протекают с выделением значительной энергии (ядерные реакции), то этот закон соблюдается неточно и требует дополнения, т.е. в этом случае необходимо пользоваться законом сохранения массы и энергии вещества. В общем виде этот закон формулируется следующим образом: *суммарные массы и энергия веществ, вступивших в реакцию, всегда равны суммарным массе и энергии продуктов реакции.*

Закон постоянства состава

Вторым по значимости законом является закон постоянства состава, сформулированный Прустом (французский ученый, 1801–1808 гг.).

Каждое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав.

Например, H_2O (вода). Каким бы способом не была она получена: при горении ли водорода, либо разложением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – отношение массы водорода к массе кислорода всегда остается равным 1:8. Этот закон утверждался в результате семилетней полемической борьбы Пруста и Бертолле. Последний утверждал, что состав соединения зависит от условий его получения. В 1912–1913 гг. академик Н.С. Курнаков показал, что справедливы взгляды Пруста и Бертолле, т.е. существуют как соединения постоянного состава (*дальтони́ды*), так и переменного состава (*бертолли́ды*). Закону постоянства состава подчиняются только соединения с молекулярной структурой (газы), легкоплавкие твердые тела (лед, твердый CO_2 , органические соединения – сахар, нафталин и др.). Соединения, имеющие атомную или ионную структуру, имеют переменный состав и не подчиняются закону постоянства состава.

Закон кратных отношений

Опыты показали, что некоторые элементы, взаимодействуя между собой, могут образовывать несколько различных соединений, в качестве примера приведем оксиды азота: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 . На 1г N_2 приходится O_2 0,57; 1,14; 1,71; 2,28; 2,85, что соответствует отношению 1 : 2 : 3 : 4 : 5. В 1803 г. английским ученым Д. Дальтоном был сформулирован закон кратных отношений.

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой, как простые целые числа.

Из закона кратных отношений стало ясно, что наименьшая масса элемента, вступающего в химическую реакцию – это атом, а в молекулу соединения может входить только целое число атомов. Закон кратных отношений, также как и закон постоянства состава, справедлив только для соединений с молекулярным строением. При этом Дальтон принял, что все атомы каждого химического элемента одинаковы и обладают строго определенной массой. За единицу атомной массы принята $1/12$ массы атома самого легкого изотопа углерода C^{12} .

Атомная масса – это число, которое показывает, во сколько раз масса одного атома больше $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C , выраженной в условных единицах.

Молекулярная масса – это число, которое показывает, во сколько раз масса 1 молекулы больше $1/12$ массы изотопа ^{12}C , выраженной в условных единицах.

Соответственно можно вывести определение молекулярной массы соединений.

Молекулярная масса соединений равна сумме атомных масс всех атомов, составляющих молекулу.

Наряду с массами и объемом в химии пользуются также единицей количества вещества, которая называется молем.

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

В настоящее время число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества, определено достаточно точно и составляет $6,02 \cdot 10^{23}$ – **число Авогадро**.

Молярная масса – масса 1 моля вещества, выраженная в г/моль.

Следует различать: молекулярная масса молекулы H_2 равна 2 а.е.м., а молярная масса молекулы H_2 равна 2 г/моль. Молекулярная масса молекулы O_2 равна 32 а.е.м., а молярная – 32 г/моль.

Закон объемных отношений справедлив только для идеальных газов. Идеальным называется такое состояние, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием и собственным объемом молекулы.

Газовые законы

В 1811г. итальянский физик Авогадро сформулировал закон, согласно которому равные объемы газов при одинаковой температуре и давлении содержат одинаковое число молекул.

Закон Авогадро: одно и то же число молекул любого газа при одинаковых условиях занимают один и тот же объем. И с другой стороны, моль любого газа (по определению) содержит одинаковое число частиц. Следовательно, **1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем.**

Нетрудно рассчитать, какой объем занимает 1 моль газа при нормальных условиях (760 мм рт. ст. или 101,325 кПа и 0°C). Экспериментально установлено: что масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г. Следовательно, объем, занимаемый 1 молем кислорода (32 г), составит $32 : 1,43 = 22,4$ л.

Один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

Под **парциальным давлением газа** p_n понимают давление этого газа в предположении, что при температуре смеси в объёме, занимаемом смесью, находится только рассматриваемый газ.

Закон Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов:

$$p = \sum_1^k p_n .$$

Для описания состояния идеального газа пользуются **уравнением Менделеева-Клапейрона:**

$$pV = \frac{m}{M} RT ,$$

где P – давление газа, Па; V – объём газа, м³; T – температура газа, К; m – масса газа, кг; M – молярная масса газа, кг/моль; $R=8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Уравнением, объединяющим газовые законы **Бойля-Мариотта и Гей-Люссака**, является:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} ,$$

где индекс «0» означает начальное состояние системы, например, при нормальных условиях; индекс «1» означает некоторое конечное состояние системы. *Нормальными условиями* (н.у.) считают $P_0 = 101,3$ кПа (нормальное атмосферное давление) и $T_0 = 298$ К (25 °С). Однако во многих случаях приходится использовать в качестве нормальной температуры не 298 К, а 273 К (0 °С). Это обусловлено тем, что многие справочные данные, необходимые для расчётов, получены не при 298 К, а именно при 273 К.

Плотность любого газа можно определить как, кг/м³:

$$\rho_z = \frac{M_z}{V_{cm}} = \frac{M_z}{22,4} ,$$

где M_r – молярная масса газа; $V_{ст}=22,4$ л/моль – объём, занимаемый 1 молем любого газа при н.у. (стандартный объём).

Плотность смеси газов определяется следующим образом, кг/м³:

$$\rho_{см} = \frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i \gamma_i)}{100}.$$

где: ρ_i – плотность i -го газового компонента смеси, кг/м³; γ_i – объёмное содержание i -го газового компонента смеси, %; n – количество газовых компонентов смеси.

Например, плотность атмосферного воздуха при н.у. составляет 1,29 кг/м³.

Плотность зависит от температуры T и давления P

Выведем функциональную зависимость плотности от температуры и давления. Для этого запишем объединённое уравнение в форме:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad \text{учитывая, что } V_z = \frac{m_z}{\rho_z} \quad \Longrightarrow \quad \frac{P_0 m_z}{T_0 \rho_0^z} = \frac{P_1 m_z}{T_1 \rho_1^z} \quad \Longrightarrow \quad \rho_1^z = \rho_0^z \frac{P_1 T_0}{P_0 T_1}.$$

При постоянных давлении и температуре плотность газа определяется только его молярной массой. Такой результат позволяет ввести понятие *относительной плотности одного газа по-другому*:

$$D_1 = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Эта величина показывает, во сколько раз первый газ тяжелее второго при одинаковых условиях.

4. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ СТРОЕНИЯ АТОМА

Современная теория строения атома имеет довольно длинную историю. В 1911 г. Резерфордом была предложена планетарная модель атома. Согласно

этой модели, атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена преобладающая часть массы атома, и вращающихся вокруг него электронов. Эта модель первоначально не могла объяснить устойчивость атома, т.к. вращающийся вокруг ядра электрон, излучая энергию, в конце концов “упадет” на ядро. Вторым противоречием этой модели была невозможность объяснить линейчатый характер атомных спектров, т.е. излучение атомом электромагнитных волн только с определенными длинами.

Для устранения этих противоречий Бор в 1913 г. дополнил планетарную модель атома на основе следующих предположений (*постулаты Бора*):

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым орбитам, а лишь по некоторым определенным (стационарным) орбитам, на которых он не излучает энергии.

2. Ближайшая к ядру орбита соответствует наиболее устойчивому состоянию атома. При сообщении энергии извне электрон может перейти на одну из более удаленных орбит (возбужденное состояние атома).

3. Поглощение и излучение энергии атомом может происходить только при переходе электрона с одной орбиты на другую. При этом разность энергий начального и конечного состояний воспринимается или отдается в виде кванта лучистой энергии. Этому излучению соответствует частота колебаний ν , выражаемая уравнением Планка:

$$h\nu = E_{\text{н}} - E_{\text{к}},$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); $E_{\text{н}}$, $E_{\text{к}}$ – соответственно энергии начального и конечного состояний.

Исходя из этих представлений, были вычислены радиусы стационарных орбит. Они относятся друг к другу как квадраты натуральных чисел $1^2:2^2:3^2:\dots:n^2$. Величина n (порядковый номер орбиты, или номер энергетического уровня) была названа *главным квантовым числом*.

Для атома водорода радиус ближайшей к ядру орбиты равен $52,9 \cdot 10^{-12}$ м. Электрон вращается по ней со скоростью 2200 км/ч.

Для того чтобы объяснить, почему имеет место квантование энергетических уровней (существование стационарных орбит), в 1924 г. де Бройлем была выдвинута гипотеза, что каждая движущаяся частица одновременно обладает свойствами волны, длина которой

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Эта гипотеза основывалась на последних достижениях физики того времени (например, было уже известно, что свет имеет двойственную природу, обладая свойствами электромагнитной волны и одновременно свойствами потока частиц – фотонов). Гипотеза де Бройля экспериментально подтверждается дифракцией электронов в кристаллах и позволяет объяснить существование стационарных орбит. Электрон может без потери энергии находиться на тех орбитах, в которых укладывается целое число волн де Бройля. В этом случае соблюдается условие существования стоячей волны.

Возможность рассматривать каждую частицу одновременно как волну называется корпускулярно-волновым дуализмом. Из него вытекает соотношение неопределенностей Гейзенберга. Согласно классической механике, движение материальной точки однозначно описывается значениями координат и импульса.

В случае микрообъектов, когда движение происходит в соответствии с законами квантовой механики, описать координаты и скорость с любой точностью принципиально невозможно. Гейзенберг установил, что координаты и импульс можно определить с ограниченной точностью $x \pm \Delta x$; $p \pm \Delta p$, причем Δx и Δp – это не ошибки измерения, а принципиально обусловленные неопределенности величин. Соотношение неопределенностей имеет вид неравенства $\Delta x \cdot \Delta p \geq h$ и также позволяет объяснить устойчивость атома. Будем считать, что движение электрона в атоме водорода Н происходит в области пространства радиуса r . Тогда неопределенность в его положении можно

принять равной r . Если попытаться локализовать электрон на ядре ($\Delta x \rightarrow 0$), то неопределенность импульса будет неограниченно возрастать ($\Delta p \rightarrow \infty$). Таким образом, “падение” электрона на ядро, допустимое с точки зрения классической механики, в действительности оказывается невозможным. Для примера допустим, что положение электрона определено с точностью $0,001 \text{ нм} = 0,001 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Тогда неопределенность в скорости его движения составит огромную величину 58000 км/с .

Волновое уравнение

Квантово-механическое объяснение строения атома

Неопределенность установления положения и скорости электрона столь велика, что необходимо вообще отказаться от анализа траектории его движения. Однако есть возможность вероятностного описания строения атома.

Согласно квантовой механике, движение электрона в атоме описывается волновым уравнением (*уравнение Шредингера*):

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = E\Psi,$$

где Ψ – волновая функция; m – масса электрона; U – потенциальная энергия; E – полная энергия электрона; x, y, z – координаты.

Решением уравнения Шредингера является волновая функция Ψ и соответствующее ей значение энергии электрона E . Вероятность нахождения электрона в пространстве характеризуется квадратом волновой функции, т.е. величиной $|\Psi|^2$. Для описания строения атома можно рассматривать электрон как бы “размазанным” в пространстве в виде электронного облака. Величина $|\Psi|^2$, полученная из волнового уравнения, является мерой электронной плотности в данном элементе объема или мерой вероятности нахождения электрона в данном элементе объема атома.

Таким образом, в квантово-механической (вероятностной) модели атома исчезает смысл орбиты, на которой находится электрон. Взамен ее мы имеем дело с электронной плотностью, “размазанной” в пространстве атома. Тело, образованное “размазанным” электроном, называют орбиталью. Обычно под орбиталью понимают часть пространства, заключающую 90 % электронного облака.

Наличие трех измерений пространства приводит к тому, что в выражении волновой функции Ψ , являющейся решением уравнения Шредингера, появляются три величины, которые могут принимать только дискретные целочисленные значения – три квантовых числа. Они обозначаются символами n , l и m_l . Эти квантовые числа характеризуют состояние электрона не только в атоме водорода, но и в любом другом атоме.

5. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ КВАНТОВЫМИ ЧИСЛАМИ

Главное квантовое число (n) определяет средний радиус электронного облака или общую энергию электрона на данном уровне. Оно принимает натуральные значения от 1 до ∞ . В реальных атомах n имеет 7 значений, обозначаемых латинскими буквами K, L, M, N, O, P, Q. Значение $n=1$ отвечает уровню с самой низкой энергией (т.е. наиболее устойчивому состоянию электрона). Теоретически количество уровней не ограничено, но в атоме главным образом бывают заняты электронами уровни с низкой энергией.

Орбитальное (побочное) квантовое число (l). В спектрах многоэлектронных атомов наблюдается мультиплетная структура линий, т.е. линии расщеплены на несколько компонент. Мультиплетность линий означает, что энергетические уровни представляют собой совокупности энергетических подуровней, т.к. любой линии в спектре отвечает переход электрона из одного состояния в другое. Энергетические различия в состоянии электронов в данном уровне связаны с различием в форме электронных облаков. Для характеристики

энергетических подуровней используется орбитальное квантовое число l . Оно может принимать в пределах каждого уровня целочисленные значения от 0 до $n-1$. Таким образом, уровень в зависимости от l подразделяется на подуровни, которые имеют также буквенные обозначения: s ($l=0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$). Электроны, находящиеся в этих состояниях, называются s -, p -, d - и f -электронами.

Форма s -электронного облака. Это облако обладает сферической симметрией, т.е. имеет форму шара (рис. 1). График волновой функции Ψ расположен по одну сторону от оси абсцисс, т.е. волновая функция s -электрона положительна.

Форма p -электронного облака. Для p -электрона при удалении от ядра по некоторому направлению волновая функция имеет перегиб. По одну сторону от ядра Ψ положительна, а по другую – отрицательна (не путать знак волновой функции со знаком электрического заряда!). В начале координат Ψ обращается в нуль. В отличие от s -орбитали, p -орбиталь не обладает сферической симметрией, а имеет форму, напоминающую гантель (рис. 1).

Знаки “+” и “–” относятся не к вероятности нахождения электрона (она всегда положительна и равна $|\Psi|^2$), а к волновой функции, которая в разных частях электронного облака имеет различный знак.

Еще более сложную форму имеют электронные облака d - и f -электронов. Например, d -орбитали могут иметь четырехлепестковое строение, причем знаки волновой функции в “лепестках” чередуются.

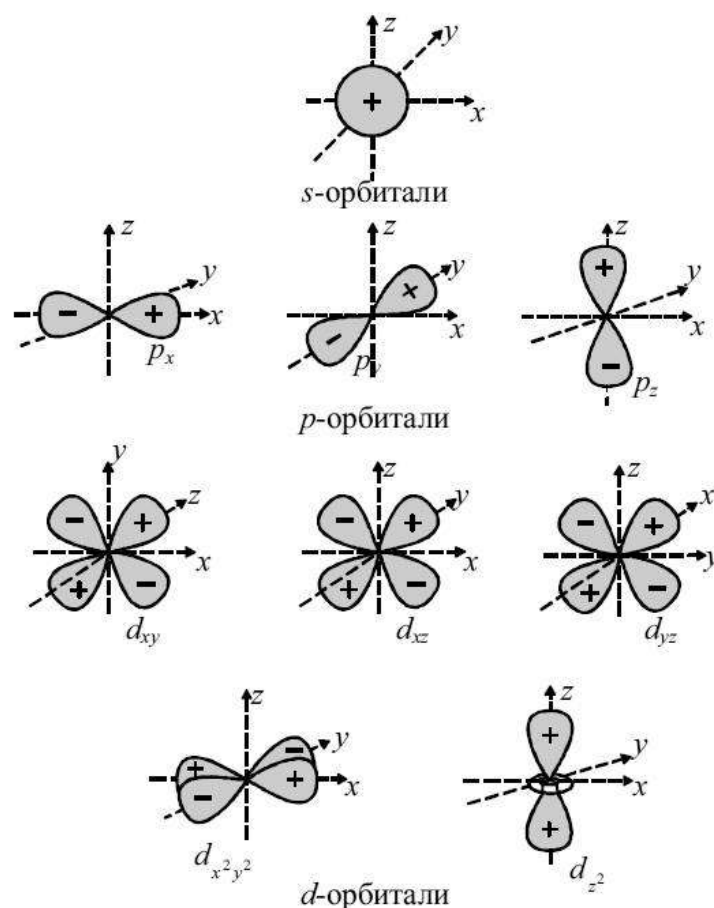


Рис. 1. Пространственные конфигурации s-, p- и d-орбиталей

Магнитное квантовое число (m_l). Если атом поместить во внешнее магнитное поле, то происходит дальнейшее расщепление спектральных линий. Это означает, что при данных значениях n и l может существовать несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Такие энергетические состояния называются вырожденными. Вырождение исчезает при воздействии на атом внешнего магнитного поля, что и приводит к появлению новых линий в спектре. Энергетические изменения под действием магнитного поля объясняются различием в характере расположения электронных облаков в пространстве и, следовательно, их различной ориентацией по отношению к силовым линиям поля.

Магнитное квантовое число m_l для данного подуровня — это целочисленная величина в диапазоне от $-l$ до $+l$. Таким образом, при данном l

оно имеет $(2l+1)$ различных значений. Например, для s-подуровня ($l=0$) имеется только одно значение m_l , равное нулю. Поэтому s-подуровень содержит единственную орбиталь. Для p-подуровня ($l=1$) возможны три значения: $m_l \in \{-1, 0, 1\}$. В соответствии с этим каждый p-подуровень состоит из трех орбиталей гантелеобразной формы, ориентированных перпендикулярно друг другу вдоль трех координатных осей и обозначаемых p_x , p_y , p_z .

Легко определить, что на d-подуровне ($l=2$) содержится $2l+1=5$ орбиталей, а на f-подуровне ($l=3$) – 7 орбиталей.

На рис. 2 показано постепенное усложнение представлений о структуре электронной оболочки атома (от уровней к подуровням и далее к орбиталям).

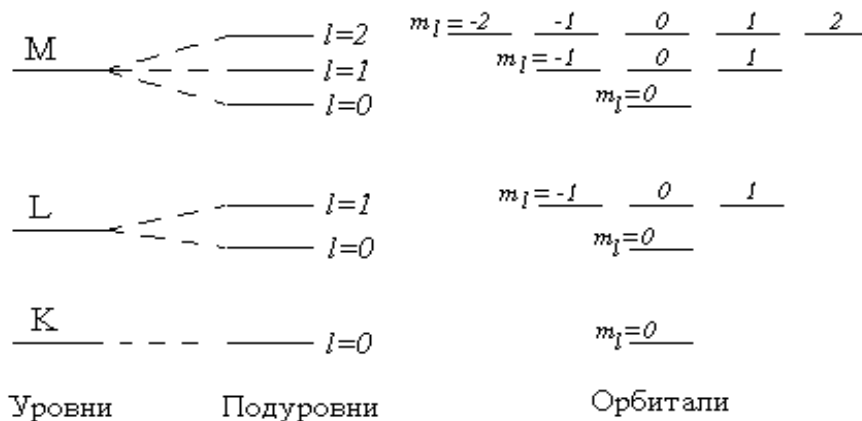


Рис. 2. Эволюция представлений о строении электронной оболочки атома. Энергетическая диаграмма уровней с 1-го по 3-й

Спиновое квантовое число (m_s) не связано с движением электрона вокруг ядра, а определяет его собственное состояние. Природа этого состояния неизвестна до сих пор. Предполагается, что она связана с вращением электрона вокруг собственной оси. Число m_s принимает два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Для определения состояния электрона в многоэлектронном атоме важное значение имеет **принцип Паули**, согласно которому **в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми**. Следовательно, каждая орбиталь, характеризующаяся

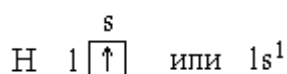
определенными значениями n , l и m_l , может быть занята не более чем двумя электронами, спины которых имеют противоположные знаки. Такие электроны называются спаренными.

Пользуясь принципом Паули, можно подсчитать, какое максимальное число электронов может находиться на каждом подуровне, т.е. определить емкость подуровней:

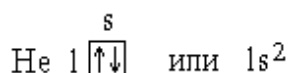


Здесь электроны на орбиталях изображены стрелками, направленными вверх или вниз в зависимости от знака спинового квантового числа.

При $l=0$, т.е. на s-подуровне, имеется всего одна орбиталь, которую принято изображать в виде клетки. В атоме водорода единственный электрон находится на самом низком из возможных энергетических состояний, т.е. на s-подуровне первого электронного слоя (на 1s-подуровне). Электронную структуру атома Н можно представить схемой:



В атоме гелия, порядковый номер которого в периодической системе (или заряд ядра Z) равен 2, второй электрон тоже находится в состоянии 1s. Электронная структура атома гелия:

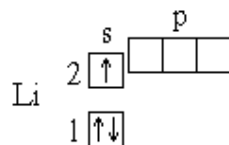


У этого атома завершается заполнение ближайшего к ядру К-слоя и тем самым завершается построение первого периода системы элементов.

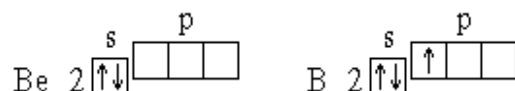
Рассмотренные для атомов Н и He способы описания электронных оболочек называются электронно-графическими формулами (орбитали изображаются в виде клеток) и **электронными формулами** (подуровни обозначаются буквами, а количество электронов на них указано верхним индексом).

У следующего за гелием элемента лития ($Z=3$) третий электрон уже не может разместиться на орбитали К-слоя, это противоречило бы принципу

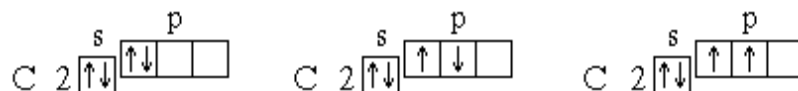
Паули. Поэтому он занимает s-состояние второго энергетического уровня (L-слой, $n=2$). Его электронная структура записывается формулой $1s^2 2s^1$, что соответствует схеме:



Далее формирование электронных оболочек у элементов 2-го периода происходит следующим образом:

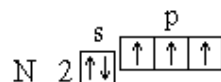


Для атома углерода уже можно предположить три возможных схемы заполнения электронных оболочек в соответствии с электронно-графическими формулами:

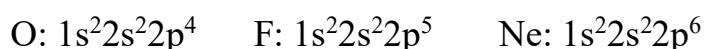


Анализ атомного спектра показывает, что правильна последняя схема. Такой порядок размещения электронов в атоме углерода представляет собой частный случай общей закономерности, выражаемой **правилом Хунда**: *устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.*

Пользуясь правилом Хунда, нетрудно составить схему электронного строения для атома азота ($Z=7$):



Этой схеме соответствует формула $1s^2 2s^2 2p^3$. Затем начинается попарное размещение электронов на 2p-орбиталях. Электронные формулы остальных атомов второго периода:



У атома неона заканчивается заполнение второго энергетического уровня, тем самым завершается построение второго периода системы элементов.

Третий период, подобно второму, начинается с двух элементов (Na, Mg), у которых электроны размещаются на s-подуровне внешнего электронного слоя. Такие элементы называются s-элементами. (т.е. они относятся к s-семейству элементов). Затем следуют шесть элементов (от Al до Ar), у которых происходит формирование p-подуровня внешнего электронного слоя. Это атомы p-элементов (принадлежат к p-семейству). Структура внешнего электронного слоя соответствующих элементов второго и третьего периодов оказывается аналогичной. Иначе говоря, с увеличением заряда ядра электронная структура внешних слоев атомов периодически повторяется. Однако электронное строение атомов определяет свойства элементов и их соединений. У атома аргона остаются незанятыми все орбитали 3d-подуровня. Однако у следующих за аргоном элементов – калия и кальция – заполнение 3-го электронного слоя временно прекращается, и начинает формироваться s-подуровень 4-го слоя. Такой порядок заполнения вытекает из *первого: при увеличении заряда ядра атомов заполнение энергетических уровней происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$) к орбиталям с большим значением этой суммы*. Следовательно, 4s-подуровень ($n+l=4$) должен заполняться раньше, чем 3d ($n+l=5$). Для атома скандия возникает вопрос: какой из подуровней должен заполняться – 3d или 4p, т.к. сумма $n+l$ для них одинакова и равна 5. В подобных случаях порядок заполнения определяется *вторым. правилом Клечковского: при одинаковых значениях суммы ($n+l$) орбитали заполняются в порядке возрастания главного квантового числа n* .

Заполнение 3d-подуровня происходит у десяти элементов от Sc до Zn. Это атомы d-элементов. Затем начинается формирование 4p-подуровня (p-элементы от Ga до Kr). Как и атомы предшествующих благородных газов (неона и аргона), атом криптона характеризуется структурой внешнего электронного слоя ns^2np^6 .

Однако для некоторых элементов эта последовательность нарушается, т.е. из правил Клечковского имеются исключения. У атомов Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh,

Pd, Ag, Pt, Au имеет место “провал” электрона с s-подуровня внешнего слоя на d-подуровень предыдущего слоя, что приводит к энергетически более устойчивому состоянию атома. Например, электронная формула атома *меди* имеет вид: $\text{Cu } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, т.е. один из двух 4s-электронов “проваливается” на 3d-подуровень.

Особо следует отметить *палладий*, у которого “проваливаются” два электрона: $\text{Pd } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$.

Второй тип исключений из правила Клечковского состоит в том, что перед заполнением 4f-подуровня один электрон располагается на 5d-подуровне: $\text{La } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. У следующего элемента (*церия*) 5d-подуровень освобождается, и оба электрона располагаются на 4f-подуровне: $\text{Ce } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$. Аналогично, в 7-м периоде у *актиния* последний из электронов располагается на 6d-подуровне (а не на 5f, как должно быть по правилам Клечковского).

6. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Периодический закон был открыт великим русским ученым Д.И. Менделеевым в 1869 г. и сформулирован следующим образом: *свойства простых тел, а также форма и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов.*

До появления сведений о сложном строении атома основной характеристикой элемента служил атомный вес (относительная атомная масса). Развитие теории строения атома привело к установлению того факта, что главной характеристикой атома служит заряд его ядра. В настоящее время периодический закон формулируется так: *свойства химических элементов, а также форма и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.*

Периодический закон не имеет количественного математического выражения в виде уравнения или формулы. Формой отображения периодического закона является таблица – *периодическая система химических элементов*.

Структура периодической системы

Главный принцип построения периодической системы – выделение в ней периодов (горизонтальных рядов) и групп (вертикальных столбцов) элементов. Современная периодическая система состоит из 7 периодов (седьмой период должен закончиться 118-м элементом). Номер группы в периодической системе определяет число валентных электронов в атомах элементов. При этом в группах, обозначенных буквой А, содержатся элементы, в которых идет заселение s - и p -подуровней – s -элементы (IA- и IIA-группы) и p -элементы (IIIA-VIIIA-группы), а в группах, обозначенных буквой Б, находятся элементы, в которых заселяются d -подуровни – d -элементы. Поскольку в каждом большом периоде должно находиться по 10 d -элементов (у которых заполняются пять d -орбиталей), то периодическая система должна содержать 10 соответствующих групп. Однако традиционно используется нумерация групп лишь до восьми, поэтому число групп d -элементов расширяется за счет введения дополнительных цифр – это IБ-VIIБ, VIIIБ0, VIIIБ1 и VIIIБ2-группы. Для f -элементов номеров групп не предусмотрено. Обычно их условно помещают в ячейки периодической системы, отвечающие лантану (лантаноиды) и актинию (актиноиды). Символы лантаноидов и актиноидов выносятся за пределы периодической системы в виде отдельных рядов.

Короткопериодный вариант периодической системы содержит 8 групп элементов, каждая из которых условно подразделяется на группу А (главную) и группу Б (побочную). В длиннопериодном варианте периодической системы – 18 групп, имеющих те же обозначения, что и в короткопериодном. Элементы

одной группы имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов и проявляют определенное химическое сходство.

Порядок формирования периодов связан с постепенным заселением энергетических подуровней электронами. Последовательность заселения определяется принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Гунда.

Периодическое изменение свойств элементов в периоде объясняется последовательностью заполнения электронами уровней и подуровней в атомах при увеличении порядкового номера элемента и заряда ядра атома. Каждый период начинается элементом, в атоме которого впервые появляется электрон с данным значением n (водород или щелочной элемент), и заканчивается элементом, в атоме которого до конца заполнен уровень с тем же n (благородный газ). Первый период содержит всего два элемента, второй и третий – по восемь (малые периоды). Начиная с четвертого, периоды называют большими, так как в них появляются d - и f -элементы: четвертый и пятый периоды включают по 18 элементов, шестой – 32. Седьмой период еще не завершен, но он, как и шестой, должен содержать 32 элемента.

Согласно правилу Клечковского, заселение электронами энергетических уровней и подуровней в нейтральных атомах в основном состоянии происходит с увеличением порядкового номера элемента в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), а при одинаковом значении ($n + l$) – в порядке увеличения главного квантового числа n .

Правило Клечковского имеет исключения. В отдельных случаях электроны, не закончив полное заселение s -атомных орбиталей, могут появиться на d -орбиталях или вместо $4f$ -атомных орбиталей заселять $5d$ -орбитали.

Например, у хрома и молибдена (VIB-группа) на $4s$ - и $5s$ -атомных орбиталях соответственно имеется только по одному электрону, а остальные пять заполняют $3d$ - и $4d$ -атомные орбитали, так как наполовину заполненные d -подуровни имеют высокую устойчивость, и электронная конфигурация

$(n-1)d^5ns^1$ оказывается для атомов хрома и молибдена более выгодной, чем $(n-1)d^4ns^2$.

Особо устойчив также целиком заполненный d -подуровень, поэтому электронной конфигурации валентных электронов атомов меди, серебра и золота (IB-группа) $(n-1)d^{10}ns^1$ будет соответствовать более низкая энергия, чем $(n-1)d^9ns^2$.

Периодичность свойств химических элементов и их соединений

Периодичность – это повторяемость свойств химических и некоторых физических свойств у простых веществ и их соединений при изменении порядкового номера элементов. Она связана, в первую очередь, с повторяемостью электронного строения атомов по мере увеличения порядкового номера (а, следовательно, заряда ядра и числа электронов в атоме).

Некоторые физико-химические свойства атомов (потенциал ионизации, атомный радиус) простых и сложных веществ могут быть не только качественно, но и количественно представлены в виде зависимостей от порядкового номера элемента, причем для них периодически проявляются четко выраженные максимумы и минимумы

1. Размеры атомов и ионов. Вследствие волновой природы электрона атом не имеет строго определенных границ. Радиусы атомов и ионов являются условными величинами. Их обычно вычисляют из межатомных расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также и от вида химической связи между ними.

Зависимость атомных радиусов (r) от заряда ядра (Z) имеет периодический характер (рис. 3).

В периодах по мере увеличения заряда ядра радиусы атомов в общем случае уменьшаются, что связано с усилением притяжения внешних электронов к ядру. Наибольшее уменьшение атомных радиусов наблюдается у элементов малых периодов. В группах элементов радиусы атомов – увеличиваются, так

как растет число электронных слоев. Таким образом, в изменении атомных радиусов элементов просматриваются разные виды периодичности: вертикальная, горизонтальная и диагональная.

Элемент	r , нм	Элемент	r , нм
Li	0,155	N	0,071
Na	0,189	P	0,130
K	0,236	As	0,148
Rb	0,248	Sb	0,161
Cs	0,268	Bi	0,182

Диагональная периодичность – повторяемость свойств простых веществ и соединений по диагоналям периодической системы. Она связана с возрастанием неметаллических свойств в периодах слева направо и в группах снизу вверх. Поэтому литий похож на магний, бериллий на алюминий, бор на кремний, углерод на фосфор. Так, литий и магний образуют много алкильных и арильных соединений, которые часто используют в органической химии. Бериллий и алюминий имеют сходные значения окислительно-восстановительных потенциалов. Бор и кремний образуют летучие, весьма реакционноспособные молекулярные гидриды. Диагональную периодичность не следует понимать как абсолютные сходства атомных, молекулярных, термодинамических и других свойств. Так, в своих соединениях атом лития имеет степень окисления (+I), а атом магния (+II). Однако свойства ионов Li^+ и Mg^{2+} очень близки, проявляясь, в частности, в малой растворимости карбонатов и ортофосфатов.

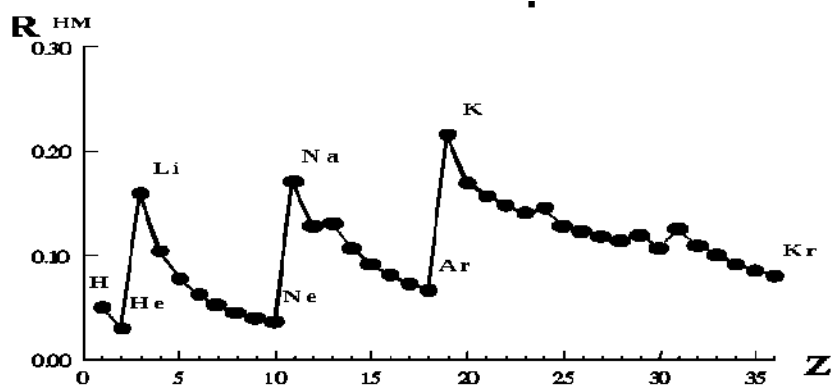
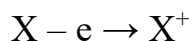


Рис. 3. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

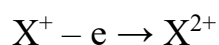
Потеря атомом электронов приводит к уменьшению его эффективных размеров, а присоединение избыточных электронов – к увеличению. Поэтому радиус положительного иона (катиона) всегда меньше, а радиус отрицательного иона (аниона) всегда больше, чем радиус соответствующего электронейтрального атома. Радиус иона тем сильнее отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра. Такая закономерность объясняется увеличением числа электронных слоев и растущим удалением внешних электронов от ядра.

2. Энергия ионизации и сродство к электрону. В химических реакциях ядра атомов не подвергаются изменению, электронная же оболочка перестраивается, причем атомы способны превращаться в положительно и отрицательно заряженные ионы. Эта способность может быть количественно оценена энергией ионизации атома и его сродством к электрону.

Энергией ионизации (потенциалом ионизации) I называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома с образованием катиона:



Энергия ионизации измеряется в кДж/моль или в электронвольтах (эВ). Отрыв второго электрона происходит труднее, чем первого, т.к. второй электрон отрывается не от нейтрального атома, а от положительного иона:

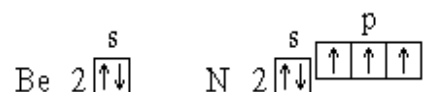


Поэтому второй потенциал ионизации I_2 больше, чем первый ($I_2 > I_1$). Очевидно, что удаление каждого следующего электрона будет требовать больших энергетических затрат, чем удаление предыдущего. Для характеристики свойств элементов обычно принимают во внимание энергию отрыва первого электрона.

В группах потенциал ионизации уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Это связано с большей удаленностью валентных электронов от ядра и, следовательно, с их более легким отрывом по мере увеличения количества электронных слоев. Величина потенциала ионизации может служить мерой “металличности” элемента: чем меньше потенциал ионизации, тем легче удалить электрон из атома, тем сильнее выражены металлические свойства.

В периодах слева направо заряд ядра возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому потенциал ионизации постепенно увеличивается, а металлические свойства ослабевают:

Нарушение тенденции возрастания I наблюдается для атомов с целиком заполненным внешним энергетическим подуровнем, либо для атомов, у которых внешний энергетический подуровень заполнен ровно наполовину:



Это свидетельствует о повышенной энергетической устойчивости электронных конфигураций с полностью или ровно наполовину занятыми подуровнями.

Степень притяжения электрона к ядру и, следовательно, потенциал ионизации зависят от ряда факторов: прежде всего от заряда ядра, расстояния между электроном и ядром, экранирующего влияния других электронов. Так, у

всех атомов, кроме элементов первого периода, влияние ядра на электроны внешнего слоя экранировано электронами внутренних слоев.

Поле ядра атома, удерживающее электроны, притягивает также и свободный электрон, если он окажется вблизи атома. Правда, этот электрон испытывает отталкивание со стороны электронов атома. Для многих атомов энергия притяжения дополнительного электрона к ядру превышает энергию его отталкивания от электронных оболочек. Эти атомы могут присоединять электрон, образуя устойчивый однозарядный анион.

Энергию отрыва электрона от отрицательного однозарядного иона в процессе $X^- - e \rightarrow X^0$ называют *сродством атома к электрону (A)*, измеряемым в кДж/моль или эВ. При присоединении двух и более электронов к атому отталкивание преобладает над притяжением – сродство атома к двум и более электронам всегда отрицательно. Поэтому одноатомные многозарядные отрицательные ионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и т.п.) в свободном состоянии существовать не могут. Сродство к электрону известно не для всех атомов. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов.

3. Электроотрицательность. Эта величина характеризует способность атома в молекуле притягивать к себе связующие электроны. Электроотрицательность не следует путать со сродством к электрону: первое понятие относится к атому в составе молекулы, а второе – к изолированному атому. Абсолютная электроотрицательность (кДж/моль или эВ) равна полусумме энергии ионизации и сродства к электрону: $AЭО = (I + A)/2$. На практике часто применяется величина относительной электроотрицательности, равная отношению АЭО данного элемента к АЭО лития (535 кДж/моль):

$$ОЭО = \frac{АЭО}{АЭО(Li)} = \frac{АЭО}{535}.$$

Электроотрицательность уменьшается сверху вниз по группе и увеличивается слева направо по периоду.

Наибольшее значение электроотрицательности имеет фтор, наименьшее – цезий. Водород занимает промежуточное положение, т.е. при взаимодействии с

одними элементами (например, с F) он отдает электрон, а при взаимодействии с другими (например, с Rb) – приобретает электрон.

4. Окислительно-восстановительные свойства нейтральных атомов. Эти свойства определяются значениями *энергии ионизации и сродства к электрону*. Восстановительные свойства проявляет атом, отдающий электрон, а окислительные – атом, принимающий электрон. В периоде слева направо восстановительные свойства ослабевают, т.к. потенциал ионизации возрастает. В подгруппах сверху вниз восстановительные свойства нейтральных атомов усиливаются, поскольку потенциал ионизации в этом направлении уменьшается. Окислительные свойства, напротив, усиливаются слева направо в периоде и ослабевают сверху вниз в подгруппе, что связано с тенденциями в изменении сродства к электрону.

5. Кисотно-основные свойства соединений. Свойства оксидов и гидроксидов элементов зависят главным образом от заряда и радиуса центрального атома. С ростом положительного заряда (точнее, степени окисления) центрального атома кислотный характер этих соединений становится более выраженным:

Сверху вниз в подгруппе при одинаковости заряда (степени окисления) центрального атома с увеличением его радиуса кислотные свойства оксидов и гидроксидов ослабевают, а основные – усиливаются:

B^{3+}	H_3BO_3	Слабая кислота
Al^{3+} Ga^{3+} In^{3+}	$Al(OH)_3$ $Ga(OH)_3$ $In(OH)_3$	Амфотерные гидроксиды
Tl^{3+}	$Tl(OH)_3$	Более выражены основные свойства

Значение периодического закона

Периодический закон сыграл огромную роль в развитии химии и других естественных наук. Была открыта взаимная связь между всеми элементами, их физическими и химическими свойствами. Это поставило перед естествознанием научно-философские проблемы огромной важности: эта взаимная связь должна получить объяснение. После открытия периодического закона стало ясно, что атомы всех элементов должны быть построены по единому принципу, а их строение – отображать периодичность свойств элементов. Таким образом, периодический закон стал важным звеном в эволюции атомно-молекулярного учения, оказав значительное влияние на разработку теории строения атома. Он также способствовал формулировке современного понятия "химический элемент" и уточнению представлений о простых и сложных веществах.

Используя периодический закон, Д.И. Менделеев стал первым исследователем, сумевшим решить проблемы прогнозирования в химии. Это проявилось уже через несколько лет после создания периодической системы элементов, когда были открыты предсказанные Менделеевым новые химические элементы. Периодический закон помог также уточнить многие особенности химического поведения уже открытых элементов. Успехи атомной физики, включая ядерную энергетику и синтез искусственных элементов, стали возможными лишь благодаря периодическому закону. В свою очередь, они расширили и углубили сущность закона Менделеева, расширили пределы периодической системы элементов.

Периодический закон является универсальным законом. Он относится к числу таких общих научных закономерностей, которые реально существуют в природе и поэтому в процессе эволюции наших знаний никогда не потеряют своего значения. Установлено, что периодичности подчиняются не только электронное строение атома, но и тонкая структура атомных ядер, что говорит о периодическом характере свойств в мире элементарных частиц.

Со временем роль периодического закона не уменьшается. Он стал важнейшей основой неорганической химии. Он используется, например, при синтезе веществ с заранее заданными свойствами, создании новых материалов, подборе эффективных катализаторов.

Неоценимо значение периодического закона в преподавании общей и неорганической химии. Его открытие было связано с созданием учебника по химии, когда Менделеев пытался предельно четко изложить сведения об известных на тот момент 63 химических элементах. Сейчас число элементов увеличилось почти вдвое, и периодический закон позволяет выявлять сходство и закономерности свойств различных химических элементов с использованием их положения в периодической системе.

7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Химическая связь – это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость химической частицы или кристалла как целого. Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

Крупным шагом в развитии представлений о строении молекул явилась **теория химического строения**, выдвинутая в 1861 г. А.М. Бутлеровым. Основу этой теории составляют следующие положения:

1) *атомы в молекуле соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к новому веществу с новыми свойствами;*

2) *соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью;*

3) свойства веществ зависят не только от их состава, но и от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

А.М. Бутлеров не ставил перед собой задачу выяснения природы химической связи. Возможность решения этой задачи появилась после выяснения электронной структуры атомов.

Силы, объединяющие атомы в молекулы:

- 1) электростатические взаимодействия: взаимодействия зарядов;
- 2) ковалентные взаимодействия: перераспределение электронной плотности;
- 3) дипольное взаимодействие: Ван-дер-Ваальсовы силы.

Ионная связь

При образовании химической связи может произойти существенное перераспределение электронной плотности атомов в соединении по сравнению со свободными атомами. В предельном случае это приводит к образованию заряженных частиц – ионов.

Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион – катион. Так образуются катионы водорода H^+ , лития Li^+ , бария Ba^{2+} . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы – анионы. Примерами анионов являются фторид-ион F^- , сульфид-ион S^{2-} . Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. При этом возникает химическая связь и образуются химические соединения.

Ионная связь – это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами.

Механизм образования ионной связи можно рассмотреть на примере реакции между натрием и хлором. Атом щелочного металла легко теряет электрон, а атом галогена – приобретает. В результате этого возникает катион натрия и хлорид-ион. Они образуют соединение за счет электростатического притяжения между ними.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому о ионной связи говорят как о **ненаправленной**. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является **ненасыщенной**. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому "молекулой" ионного соединения следует считать весь кристалл. Для возникновения ионной связи необходимо, чтобы сумма значений энергии ионизации I (для образования катиона) и сродства к электрону A_e (для образования аниона) была энергетически выгодной. Это ограничивает образование ионной связи атомами активных металлов (элементы IA- и IIA-групп, некоторые элементы IIIA-группы и некоторые переходные элементы) и активных неметаллов (галогены, халькогены, азот). Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому; электроны частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80 % ионная, а на 20 % – ковалентная. Поэтому правильнее говорить о **степени ионности** (полярности) ковалентной химической связи. Считают, что при разности электроотрицательностей элементов 2,1 связь является на 50 % ионной. При большей разности соединение можно считать ионным.

При возникновении ионной связи между двумя свободными ионами энергия их притяжения определяется **законом Кулона**:

$$E_{(прит)} = q^+ q^- / (4\pi r \epsilon).$$

Ковалентная связь. Метод валентных связей

Образование ковалентной связи можно рассматривать в рамках двух методов квантовой химии: метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей.

В 1916 г. американский ученый Льюис высказал предположение о том, что химическая связь образуется за счет обобществления двух электронов. При этом электронная оболочка атома стремится по строению к электронной оболочке благородного газа. В дальнейшем эти предположения послужили основой для развития метода валентных связей. В 1927 г. Гайтлером и Лондоном был выполнен теоретический расчет энергии двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ними. Оказалось, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. При противоположно направленных спинах на энергетической кривой имеется минимум, т.е. образуется устойчивая система – молекула водорода H_2 (рис. 4).

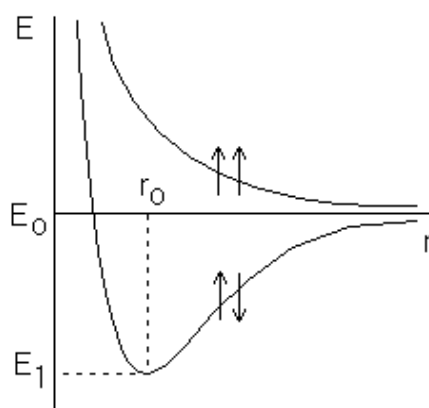


Рис. 4. Зависимость энергии от расстояния между атомами водорода при одинаково направленных и противоположно направленных спинах

Межъядерное расстояние r_0 , соответствующее минимуму, называется длиной связи, а энергия связи равна глубине потенциальной ямы $E_0 - E_1$, где E_0 – энергия двух невзаимодействующих атомов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга.

Образование химической связи между атомами водорода является результатом взаимопроникновения (перекрывания) электронных облаков.

Вследствие этого перекрывания плотность отрицательного заряда в межъядерном пространстве возрастает, и положительно заряженные ядра притягиваются к этой области. Такая химическая связь называется ковалентной.

Представления о механизме образования молекулы водорода были распространены на более сложные молекулы. Разработанная на этой основе теория химической связи получила название **метода валентных связей** (метод ВС). В основе метода ВС лежат следующие положения:

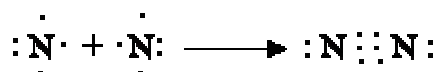
- волновая функция электронной пары есть наложение волновых функций отдельных фрагментов;
- химическая связь характеризуется распределением электронной плотности вблизи ядер, образующих молекулу;
- распределение электронной плотности описывается уравнением Шредингера:

1) ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам;

2) ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные облака.

При оценке степени перекрывания электронных облаков следует учитывать знаки волновых функций электронов. При перекрывании облаков с одинаковыми знаками волновых функций электронная плотность в пространстве между ядрами возрастает. В этом случае происходит положительное перекрывание, приводящее к взаимному притяжению ядер. Если знаки волновых функций противоположны, то плотность электронного облака уменьшается (отрицательное перекрывание), что приводит к взаимному отталкиванию ядер.

Комбинации двухэлектронных двухцентровых связей, отражающие электронную структуру молекулы, получили название валентных схем. Примеры построения валентных схем:

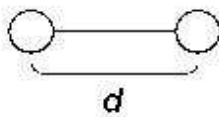


В валентных схемах наиболее наглядно воплощены представления Льюиса об образовании химической связи путем обобществления электронов с формированием электронной оболочки благородного газа: для водорода – из двух электронов (оболочка He), для азота – из восьми электронов (оболочка Ne).

При образовании химической связи энергия выделяется, при ее разрыве – поглощается. Энергия, необходимая для того чтобы разъединить атомы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором они не взаимодействуют, называется *энергией связи*.

Важными характеристиками химической связи являются также ее длина и кратность.

Длина связи определяется расстоянием между ядрами связанных атомов в молекуле. Как правило, длина химической связи меньше, чем сумма радиусов атомов, за счет перекрывания электронных облаков.



Кратность связи определяется количеством электронных пар, связывающих два атома, например:

Этан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ – одинарная связь (σ -связь). $E_{\text{св}} = 246$ кДж/моль

Этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ – двойная связь (одна σ -связь и одна π -связь). $E_{\text{св}} = 430$ кДж/моль

Ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ – тройная связь (одна σ -связь и две π -связи). $E_{\text{св}} = 516$ кДж/моль

С увеличением кратности возрастает энергия связи, однако это возрастание не пропорционально кратности, т.к. π -связи менее прочны, чем σ -связь.

Свойства ковалентной связи: насыщаемость, направленность и поляризуемость.

Насыщаемость ковалентной связи обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов, т.е. их способностью к образованию строго определенного числа связей, которое обычно лежит в пределах от 1 до 6. Общее число валентных орбиталей в атоме, т.е. тех, которые могут быть использованы для образования химических связей, определяет максимально возможную валентность элемента. Число уже использованных для этого орбиталей определяет валентность элемента в данном соединении.

Направленность ковалентной связи является результатом стремления атомов к образованию наиболее прочной связи за счет возможно большей электронной плотности между ядрами. Это достигается при такой пространственной направленности перекрывания электронных облаков, которая совпадает с их собственной. Исключение составляют s-электронные облака, поскольку их сферическая форма делает все направления равноценными. Для p- и d-электронных облаков перекрывание осуществляется вдоль оси, по которой они вытянуты, а образующаяся при этом связь называется σ -связью. (рис. 5). Такая связь имеет осевую симметрию, и оба атома могут вращаться вдоль линии связи, т.е. той воображаемой линии, которая проходит через ядра химически связанных атомов.

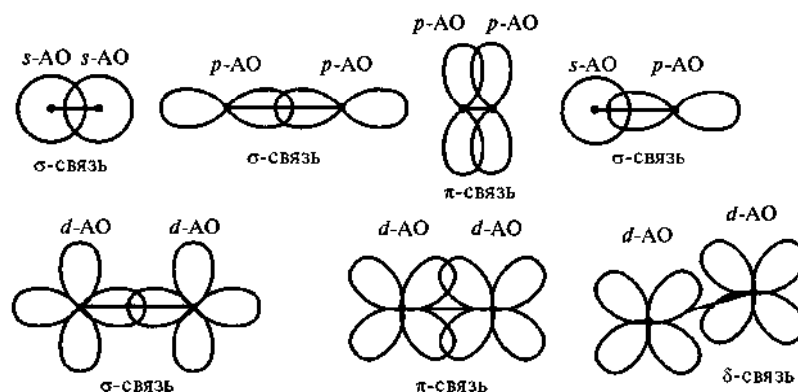
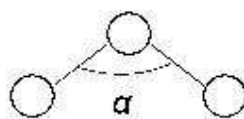


Рис. 5. Перекрывание АО

После образования между двумя атомами σ -связи для остальных электронных облаков той же формы и с тем же главным квантовым числом остается только возможность бокового перекрывания по обе стороны от линии связи. В результате образуется π -связь. Она менее прочна, чем σ -связь: перекрывание происходит диффузными боковыми частями орбиталей. Каждая кратная связь (например, двойная или тройная) всегда содержит только одну σ -связь.

Образование σ -связей фиксирует пространственное положение атомов относительно друг друга, поэтому число σ -связей и углы между линиями связи, которые называются валентными углами, определяют пространственную геометрическую конфигурацию молекул.



Поляризуемость рассматривают на основе представлений о том, что ковалентная связь может быть неполярной (чисто ковалентной) или полярной.

Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, то электронное облако распределяется в пространстве симметрично относительно ядер атомов. Такая ковалентная связь называется неполярной. Если ковалентная связь образуется между атомами различных элементов, то общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов. В этом случае ковалентная связь является полярной. Для оценки способности атома притягивать к себе общую электронную пару используют величину электроотрицательности.

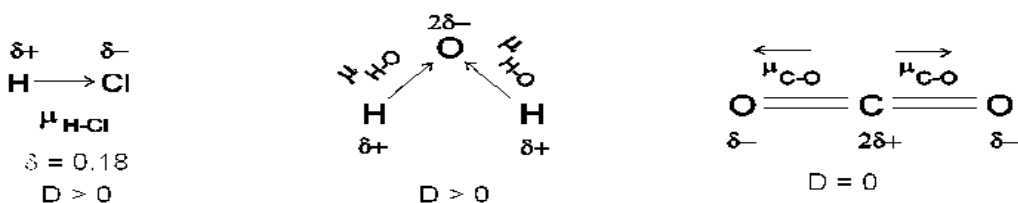
В результате образования полярной ковалентной связи более электроотрицательный атом приобретает частичный отрицательный заряд, а атом с меньшей электроотрицательностью – частичный положительный заряд. Эти заряды принято называть эффективными зарядами атомов в молекуле. Они

могут иметь дробную величину. Например, в молекуле HCl эффективный заряд равен 0,17e (где e – заряд):

$$\text{H}^{q+}\text{Cl}^{q-} \quad q=0,17 \text{ e.}$$

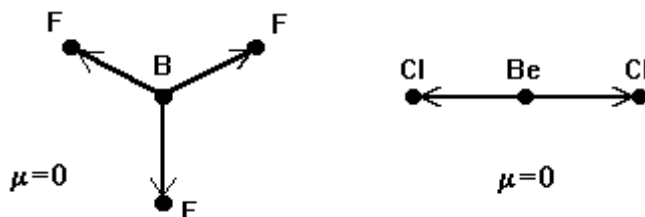
Система из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга, называется электрическим диполем. Очевидно, что полярная молекула является микроскопическим диполем. Хотя суммарный заряд диполя равен нулю, в окружающем его пространстве существует электрическое поле, напряженность которого пропорциональна дипольному моменту μ :

$$\vec{\mu}$$



В системе СИ дипольный момент измеряется в Кл·м, но обычно для полярных молекул в качестве единицы измерения используется дебай (единица названа в честь П. Дебая): $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Дипольный момент служит количественной мерой полярности молекулы. Для многоатомных молекул дипольный момент представляет собой векторную сумму дипольных моментов химических связей. Поэтому, если молекула симметрична, она может быть неполярной, даже если каждая из ее связей обладает значительным дипольным моментом. Например, в плоской молекуле BF_3 или в линейной молекуле CO_2 сумма дипольных моментов связей равна нулю:



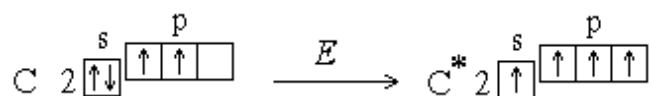
Аналогично, нулевой дипольный момент имеют тетраэдрические молекулы CH_4 и CBr_4 . Однако нарушение симметрии, например, в молекуле H_2O , обуславливает дипольный момент, отличный от нуля.

Способы образования ковалентной связи

Существуют два главных способа образования ковалентной связи.

1. Электронная пара, образующая связь, может сформироваться за счет неспаренных электронов, имеющих в невозбужденных атомах.

Однако число ковалентных связей может быть больше числа неспаренных электронов. Например, в невозбужденном состоянии (которое называется также основным состоянием) атом углерода имеет два неспаренных электрона, однако для него характерны соединения, в которых он образует четыре ковалентные связи. Это оказывается возможным в результате возбуждения атома. При этом один из s-электронов переходит на p-подуровень:



Увеличение числа создаваемых ковалентных связей сопровождается выделением большего количества энергии, чем затрачивается на возбуждение атома. Поскольку валентность атома зависит от числа неспаренных электронов, возбуждение приводит к повышению валентности. У атомов азота, кислорода, фтора количество неспаренных электронов не увеличивается, т.к. в пределах второго уровня нет свободных орбиталей, а перемещение электронов на третий квантовый уровень требует значительно большей энергии, чем та, которая выделилась бы при образовании дополнительных связей. Таким образом, *при возбуждении атома переходы электронов на свободные орбитали возможны только в пределах одного энергетического уровня.*

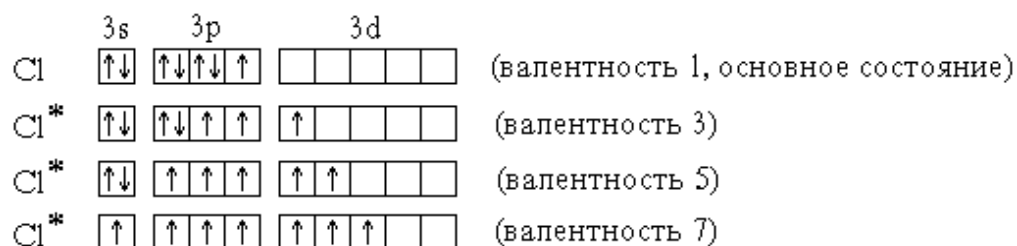
Элементы 3-го периода – фосфор, сера, хлор – могут проявлять валентность, равную номеру группы. Это достигается возбуждением атомов с переходом 3s- и 3p-электронов на вакантные орбитали 3d-подуровня:

P $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1 3p^3} 3d^1$ (валентность 5)

S $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1 3p^3} 3d^2$ (валентность 6)

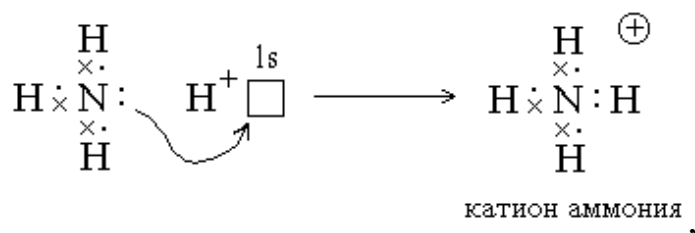
Cl $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1 3p^3} 3d^3$ (валентность 7)

В приведенных выше электронных формулах возбужденных атомов подчеркнуты подуровни, содержащие только неспаренные электроны. На примере атома хлора легко показать, что валентность может быть переменной:



В отличие от хлора, валентность атома F постоянна и равна 1, т.к. на валентном (втором) энергетическом уровне отсутствуют орбитали d-подуровня и другие вакантные орбитали.

2. Ковалентные связи могут образовываться за счет спаренных электронов, имеющих на внешнем электронном слое атома. В этом случае второй атом должен иметь на внешнем слое свободную орбиталь. Например, образование иона аммония из молекулы аммиака и иона водорода можно отобразить схемой:



на которой крестиками отмечены электроны, первоначально принадлежавшие водороду, а точками – азоту.

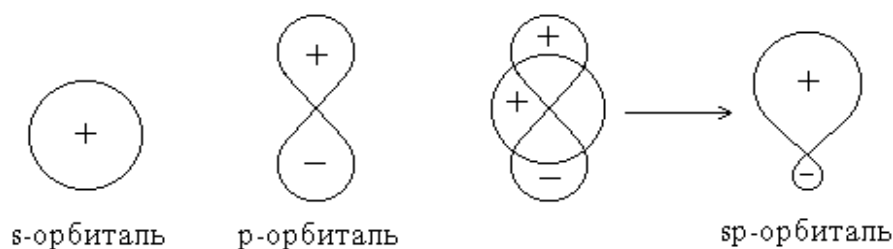
Атом, предоставляющий свою электронную пару для образования ковалентной связи, называется донором, а атом, предоставляющий пустую орбиталь, – акцептором. Ковалентная связь, образованная таким способом, называется донорно-акцепторной связью. В катионе аммония эта связь по своим свойствам абсолютно идентична трем другим ковалентным связям,

образованным первым способом, поэтому термин “донорно-акцепторная” обозначает не какой-то особый вид связи, а лишь способ ее образования.

Гибридизация атомных орбиталей

Для объяснения отличия валентных углов в молекулах H_2O ($104,5^\circ$) и NH_3 ($107,3^\circ$) от 90° следует принять во внимание, что устойчивому состоянию молекулы отвечает ее геометрическая структура с наименьшей потенциальной энергией. Поэтому при образовании молекулы форма и взаимное расположение атомных электронных облаков изменяется по сравнению с их формой и расположением в свободных атомах. В результате достигается более полное перекрывание орбиталей при образовании химической связи. Такая деформация электронных облаков требует затраты энергии, но более полное перекрывание приводит к образованию более прочной связи, и в целом получается выигрыш в энергии. Этим и объясняется возникновение гибридных орбиталей.

Форма гибридной орбитали может быть определена математически путем сложения волновых функций исходных орбиталей:



В результате сложения волновых функций s- и p-орбиталей с учетом их знаков оказывается, что плотность электронного облака (величина $|\psi|^2$) по одну сторону от ядра повышена, а по другую – понижена.

В целом, процесс гибридизации включает следующие этапы: возбуждение атома, гибридизация орбиталей возбужденного атома, образование связей с другими атомами. Затраты энергии на первые два этапа компенсируются выигрышем энергии при образовании более прочных связей с

гибридными орбиталями. Тип гибридизации определяется типом и количеством участвующих в ней орбиталей. Ниже рассмотрены примеры различных видов гибридизации s- и p-орбиталей.

Гибридизация одной s- и одной p-орбитали (sp -гибридизация) происходит, например, при образовании галогенидов бериллия, цинка, кадмия и ртути. Атомы этих элементов в нормальном состоянии имеют во внешнем слое два спаренных s-электрона. В результате возбуждения один из s-электронов переходит в p-состояние – появляются два неспаренных электрона, один из которых s-, а другой p-электрон. При образовании химической связи эти две различные орбитали преобразуются в две одинаковые гибридные орбитали (sp -орбитали), направленные под углом 180° друг к другу, где две связи имеют противоположное направление (рис. 6).

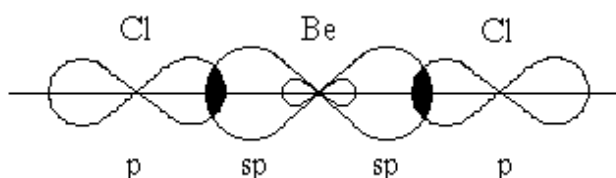


Рис. 6. Перекрывание sp -орбиталей бериллия и p-орбиталей хлора в молекуле BeCl_2

Экспериментальное определение структуры молекул $\text{Be}\Gamma_2$, $\text{Zn}\Gamma_2$, $\text{Cd}\Gamma_2$, $\text{Hg}\Gamma_2$ (Γ –галоген) показало, что эти молекулы являются линейными, и обе связи металла с атомами галогена имеют одинаковую длину.

Гибридизация одной s- и двух p-орбиталей (sp^2 -гибридизация) имеет место, например, при образовании соединений бора. Возбужденный атом бора обладает тремя неспаренными электронами – одним s-электроном и двумя p-электронами. Из трех орбиталей образуются три эквивалентные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 7). Действительно, как показывают экспериментальные исследования, молекулы таких соединений бора, как $\text{B}\Gamma_3$ (Γ -галоген), $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ – триметилбор,

$\text{B}(\text{OH})_3$ – борная кислота, имеют плоское строение. При этом три связи бора в указанных молекулах имеют одинаковую длину и расположены под углом 120° .

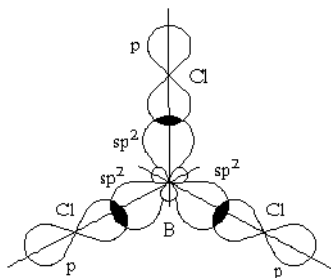


Рис.7. Перекрывание sp^2 -орбиталей бора и p -орбиталей хлора в молекуле BCl_3

Гибридизация одной s - и трех p -орбиталей (sp^3 -гибридизация)

характерна, например, для углерода и его аналогов – кремния и германия. В этом случае четыре гибридные sp^3 -орбитали расположены под углом $109^\circ 28'$ друг к другу (рис. 8); они направлены к вершинам тетраэдра (в молекулах CH_4 , CCl_4 , SiH_4 , SiF_4 , GeBr_4 и др.).

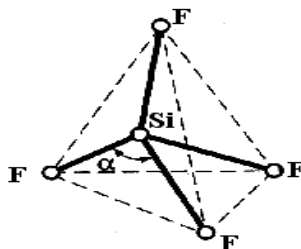


Рис. 8. Перекрывание sp^3 -орбиталей SiF_4

Валентные углы в молекулах H_2O ($104,5^\circ$) и NH_3 ($107,3^\circ$) не точно соответствуют взаимному расположению “чистых” p -орбиталей (90°). Это обусловлено некоторым вкладом s -электронов в образование химической связи. Такой вклад есть не что иное, как гибридизация. Валентные электроны в этих молекулах занимают четыре орбитали, которые близки к sp^3 -гибридным. Незначительное отличие валентных углов от тетраэдрических $109^\circ 28'$ объясняется тем, что гибридизация в данном случае является неполной.

Во многих молекулах центральный атом не подвергается гибридизации. Так, валентные углы в молекулах H_2S , PH_3 и др. близки к 90° , т.е. образование связей происходит с участием “чистых” р-орбиталей, расположенных под прямым углом друг к другу.

Метод молекулярных орбиталей

Основные положения.

При использовании метода молекулярных орбиталей считается, в отличие от метода валентных связей, что каждый *электрон находится в поле всех ядер*. При этом связь не обязательно образована парой электронов. Например, ион H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона. Между двумя протонами действуют силы отталкивания, между каждым из протонов и электроном – силы притяжения. Химическая частица образуется лишь в том случае, если взаимное отталкивание протонов компенсируется их притяжением к электрону. Это возможно, если электрон расположен между ядрами – в области связывания. В противном случае силы отталкивания не компенсируются силами притяжения – говорят, что электрон находится в области антисвязывания, или разрыхления.

Двухцентровые молекулярные орбитали

В методе молекулярных орбиталей для описания распределения электронной плотности в молекуле используется представление о молекулярной орбитали (подобно атомной орбитали для атома). Молекулярные орбитали – волновые функции электрона в молекуле или другой многоатомной химической частице. Каждая молекулярная орбиталь (МО), как и атомная орбиталь (АО), может быть занята одним или двумя электронами. Состояние электрона в области связывания описывает связывающая молекулярная орбиталь, в области разрыхления - разрыхляющая молекулярная орбиталь.

Распределение электронов по молекулярным орбиталям происходит по тем же правилам, что и распределение электронов по атомным орбиталям в изолированном атоме. Молекулярные орбитали образуются при определенных комбинациях атомных орбиталей. Их число, энергию и форму можно вывести исходя из числа, энергии и формы орбиталей атомов, составляющих молекулу. В общем случае, волновые функции, отвечающие молекулярным орбиталям в двухатомной молекуле, представляют как сумму и разность волновых функций атомных орбиталей, умноженных на некоторые постоянные коэффициенты, учитывающие долю атомных орбиталей каждого атома в образовании молекулярных орбиталей (они зависят от электроотрицательности атомов):

$$\varphi(AB) = c_1\psi(A) \pm c_2\psi(B).$$

Этот метод вычисления одноэлектронной волновой функции называют "молекулярные орбитали в приближении линейной комбинации атомных орбиталей" (МО ЛКАО). Так, при образовании иона H_2^+ или молекулы водорода H_2 (рис. 9) из двух s -орбиталей атомов водорода формируются две молекулярные орбитали. Одна из них связывающая (ее обозначают $\sigma_{св}$), другая - разрыхляющая (σ^*).

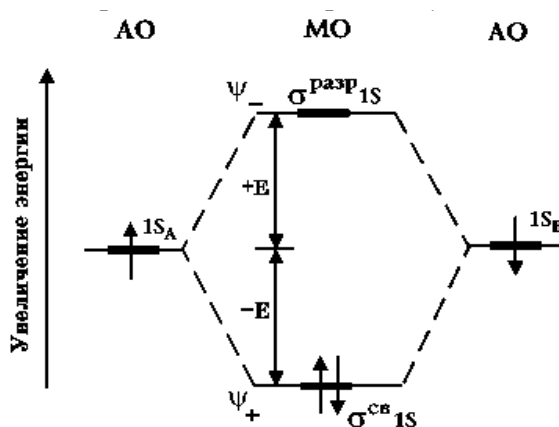


Рис. 9. Диаграмма МО молекулы H_2

Энергии связывающих орбиталей ниже, чем энергии атомных орбиталей, использованных для их образования. Электроны, заселяющие связывающие молекулярные орбитали, находятся преимущественно в пространстве между

связываемыми атомами, т.е. в так называемой области связывания. Энергии разрыхляющих орбиталей выше, чем энергии исходных атомных орбиталей. Заселение разрыхляющих молекулярных орбиталей электронами способствует ослаблению связи: уменьшению ее энергии и увеличению расстояния между атомами в молекуле. Электроны молекулы водорода, ставшие общими для обоих связываемых атомов, занимают связывающую орбиталь.

У элементов первого периода валентной орбиталью является $1s$ -орбиталь. Эти две атомных орбитали образуют две δ -молекулярные орбитали – связывающую и разрыхляющую. Рассмотрим электронное строение молекулярного иона H_2^+ (рис. 10).

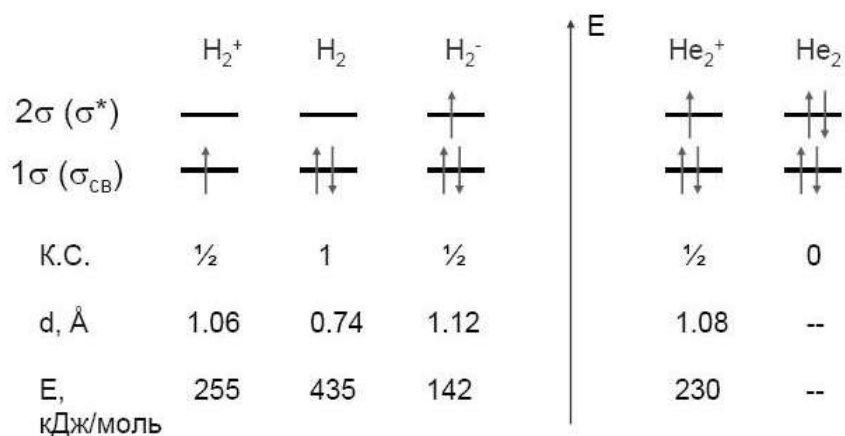


Рис. 10. МО молекул и ионов 1-го периода

Он имеет один электрон, который будет занимать более энергетически выгодную s -связывающую орбиталь. В соответствии с правилом подсчета кратности связи она будет равна 0,5, а так как в ионе имеется один неспаренный электрон, H_2^+ будет обладать парамагнитными свойствами. Электронное строение этого иона запишется по аналогии с электронным строением атома так: $\sigma_{св}1s^1$. Появление второго электрона на s -связывающей орбитали приведет к виду энергетической диаграммы, описывающей молекулу водорода, увеличению кратности связи до единицы и появлению диамагнитных свойств. Возрастание кратности связи повлечет за собой и увеличение энергии диссоциации молекулы H_2 и более короткому межъядерному

расстоянию по сравнению с аналогичной величиной у иона водорода. Электронное строение H_2 можно записать так: $\sigma_{св}1s^2$.

Двухатомная молекула He_2 существовать не будет, так как имеющиеся у двух атомов гелия четыре электрона расположатся на связывающей и разрыхляющей орбиталях, что приводит к нулевой кратности связи. Но в то же время ион He_2^+ будет устойчив и кратность связи в нем равна 0,5. Так же, как и ион водорода, этот ион будет обладать парамагнитными свойствами.

Комбинация p -орбиталей (рис. 11) приводит к двум типам молекулярных орбиталей. Из двух p -орбиталей взаимодействующих атомов, направленных вдоль линии связи, образуются связывающая $\sigma_{св}$ - и разрыхляющая σ^* -орбитали.

Комбинации p -орбиталей, перпендикулярных линий связи, дают две связывающих π - и две разрыхляющих π^* -орбитали. Используя при заселении электронами молекулярных орбиталей те же правила, что при заполнении атомных орбиталей в изолированных атомах, можно определить электронное строение двухатомных молекул, например, F_2 (рис. 12).

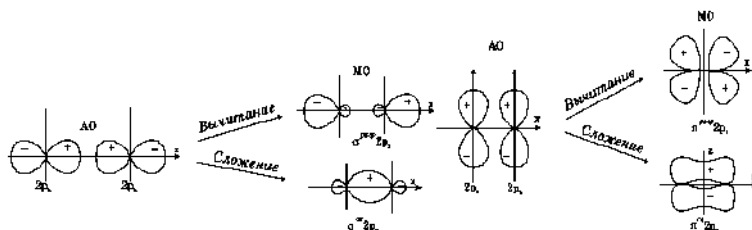


Рис. 11. Схема образования связывающих и разрыхляющих орбиталей для $2p$ -атомных орбиталей

Из распределения электронов по молекулярным орбиталям можно рассчитать порядок связи (ω). Из числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях, вычитают число электронов, находящихся на разрыхляющих орбиталях, и результат делят на $2n$ (в расчете на n связей): $\omega = [N_1(\text{число } e^- \text{ на связывающих МО}) - N_2(\text{число } e^- \text{ на разрыхляющих МО})]/2n$

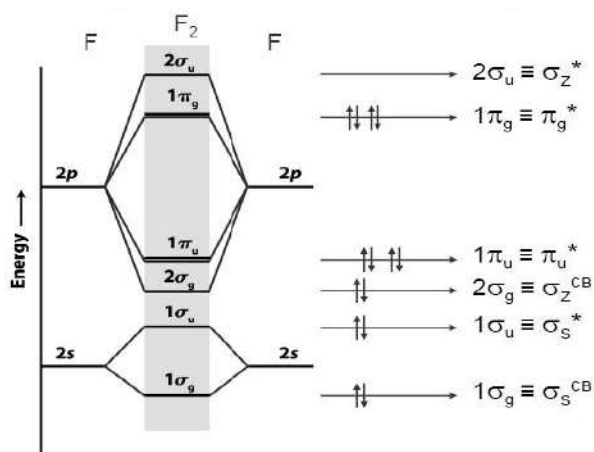


Рис. 12. МО молекулы фтора

Из энергетической диаграммы видно, что для молекул H_2 и F_2 $\omega = 1$.

Метод молекулярных орбиталей дает те же значения порядка химической связи, что и метод валентных связей, для молекул O_2 (двойная связь) и N_2 (тройная связь). В то же время он допускает нецелочисленные значения порядка связи. Это наблюдается, например, при образовании двухцентрковой связи одним электроном (в ионе H_2^+). В этом случае $\omega = 0,5$. Величина порядка связи прямо влияет на ее прочность. Чем выше порядок связи, тем больше энергия связи и меньше ее длина:

Молекула	Порядок связи	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, пм
O_2	2	-498	121
N_2	3	-945	110

Закономерности в изменениях порядка, энергии и длины связи можно проследить на примерах молекулы и молекулярных ионов кислорода.

Комбинация орбиталей двух разных атомов с образованием молекулы возможна только при близости их энергий, при этом атомные орбитали атома большей электроотрицательности на энергетической диаграмме всегда располагаются ниже.

Химические частицы, содержащие неспаренные электроны, обладают парамагнитными свойствами (в отличие от диамагнитных свойств химических частиц, все электроны в которых спарены). Парамагнетиками являются все вещества, состоящие из химических частиц с нечетным числом электронов, например, NO. Метод молекулярных орбиталей позволяет выявить парамагнетики среди веществ, состоящих из химических частиц с четным числом электронов, например, O₂, в молекуле которого два неспаренных электрона находятся на двух разрыхляющих π*-орбиталях.

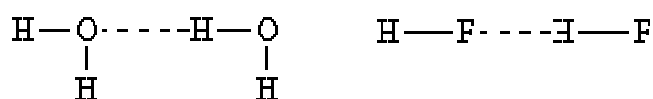
Химические частицы с неспаренными электронами на внешних орбиталях называют *свободными радикалами*. Они обладают парамагнетизмом и высокой реакционной способностью. Неорганические радикалы с локализованными неспаренными электронами, например, H, NH₂, обычно являются короткоживущими. Они образуются при фотолизе, радиолизе, пиролизе, электролизе. Для их стабилизации используют низкие температуры. Короткоживущие радикалы – промежуточные частицы во многих реакциях.

Водородная связь

Некоторые соединения водорода с сильно электроотрицательными неметаллами имеют аномально высокие температуры кипения.

Температуры кипения воды и фтористого водорода (рис. 13), выпадающие из общей закономерности в приведенных рядах соединений, свидетельствуют о наличии специфического взаимодействия между молекулами. Связи в H₂O и HF сильно полярны.

Происходит притяжение противоположно заряженных концов молекул, и возникает межмолекулярная водородная связь:



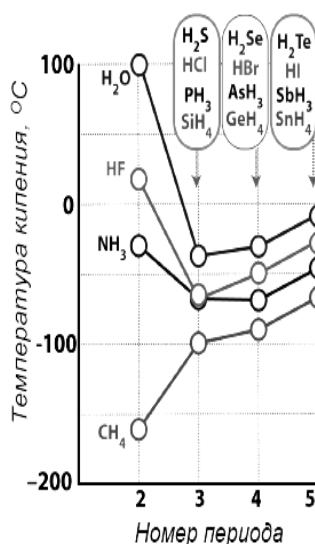


Рис. 13. Температуры кипения водородных соединений 2, 3, 4 и 5 периодов

Энергия такой связи составляет 20–30 кДж/моль, что на порядок меньше энергии ковалентной связи. Тем не менее, водородная связь обуславливает существование в газовой фазе димерных молекул воды и фтористого водорода.

Силы Ван-дер-Ваальса

- 1) Диполь-дипольное притяжение;
- 2) индукционное взаимодействие;
- 3) дисперсионное взаимодействие;
- 4) межмолекулярное отталкивание.

Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. В их основе, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

Силы Ван-дер-Ваальса включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Они получили название в честь Я.Д. Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание **межмолекулярные**

взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

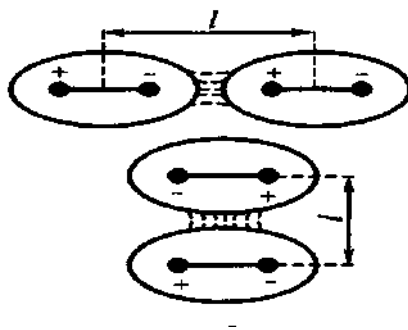
Основу Ван-дер-Ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, и образуется устойчивая система.

Ван-дер-Ваальсовы силы заметно уступают химическому связыванию. Например, силы, удерживающие атомы хлора в молекуле хлора почти в десять раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl_2 между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор.

Диполь-дипольное притяжение

Взаимодействие постоянных диполей

Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например, HCl , H_2O , NH_3 , ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.



Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними (энергия Кeesома) выражается соотношением:

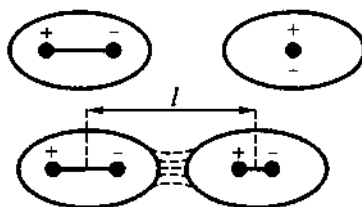
$$E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi \varepsilon_0 l^3,$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты взаимодействующих диполей; l – расстояние между ними.

Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул; обычно это имеет место в твердых и жидких веществах. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется в полярных жидкостях (вода, фтороводород).

Индукционное взаимодействие

Если полярная молекула окажется рядом с неполярными, то она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости γ . Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы.



Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем (*энергия Дебая*) определяется выражением:

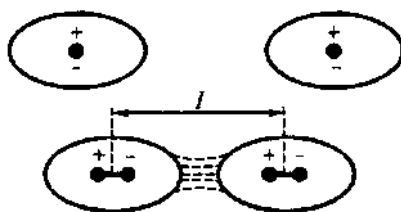
$$E_D = -2 \mu_{\text{нав}}^2 \gamma / l^6,$$

где $\mu_{\text{нав}}$ — момент наведенного диполя.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями. Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионное взаимодействие

Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи:



Энергия такого взаимодействия (*энергия Лондона*) дается соотношением:

$$E_{\text{Л}} = -2 \mu_{\text{мгн}}^2 \gamma^2 / l^6,$$

где $\mu_{\text{мгн}}$ — момент мгновенного диполя.

Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются весьма короткодействующими. Значения энергии такого притяжения зависят от размеров частиц и числа электронов в наведенных диполях. Эти связи очень слабые — самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами.

Межмолекулярное отталкивание

Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться. Энергия отталкивания дается выражением

$$E = + k / l^n,$$

где k – постоянная отталкивания; n принимает различные целые значения (5–15). Силы межмолекулярного отталкивания действуют на очень малых расстояниях.

Общее уравнение межмолекулярного взаимодействия при постоянной температуре (уравнение Леннарда-Джонсона) в большинстве случаев имеет вид

$$E_M = - a / l^6 + b / l^{12}$$

и носит название "потенциала 6–12", поскольку энергия притяжения пропорциональна $1 / l^6$, а энергия отталкивания – $1 / l^{12}$.

8. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные понятия химической термодинамики

Термодинамика – наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах. Объект изучения термодинамики – **термодинамические системы**, т. е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью.

Системы бывают: *открытые*, где существует обмен энергией и веществом с окружающей средой; *закрытые*, где существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом; *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.



Состояние системы описывают с помощью макроскопических *параметров*, например, температуры, давления, объема и т. д., а также с использованием термодинамических *функций*, зависящих от параметров. Различают: *функции состояния* (зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено); *функции перехода* (значение зависит от пути, по которому происходит изменение системы). Примеры функций состояния: внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия Гиббса G , энтропия S . Их изменение при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями. Примеры функций перехода: теплота Q и работа A . Параметры системы могут зависеть или не зависеть от времени.

Различают следующие *состояния* термодинамических систем: *равновесное*, когда параметры системы не зависят от времени; *неравновесное*, когда параметры системы зависят от времени. Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит *процесс*. Процессы бывают: *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений; *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малого внешнего воздействия; *необратимые* или *неравновесные*, когда параметры меняются с конечной скоростью.

Все выводы и соотношения термодинамики основаны на двух постулатах (исходных положениях) и трех законах (началах).

Первый постулат термодинамики: любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Это положение ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. Системы галактического размера самопроизвольно не приходят в состояние равновесия благодаря дальнедействующим гравитационным силам. Микроскопические системы могут самопроизвольно выходить из состояния равновесия; это явление называют *флуктуациями*. Нижний предел для числа частиц в термодинамической системе – порядка 10^{18} .

Переход системы в равновесное состояние называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации. В классической равновесной термодинамике *вообще нет времени*. Термодинамика позволяет установить только возможность протекания процессов, но не может определить скорость этих процессов.

Второе исходное положение (постулат) или ***нулевой закон*** термодинамики описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия: ***если система A находится в тепловом равновесии с системой B, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой C, то системы A и C также находятся в тепловом равновесии.***

Это свойство говорит о существовании особого параметра, характеризующего состояние теплового равновесия. Этот параметр называют ***температурой***. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон есть постулат о существовании температуры.

Первый закон (первое начало) ***термодинамики*** – это, фактически, закон сохранения энергии. Он утверждает, что ***энергия изолированной системы постоянна***. В соответствии с ним энергия неуничтожима и способна переходить из одного вида в другой в строго эквивалентных соотношениях.

В неизолированной системе энергия может изменяться за счет:

- а) совершения работы над окружающей средой;
- б) теплообмена с окружающей средой.

Для описания этих изменений вводят функцию состояния – внутреннюю энергию U и две функции перехода – теплоту Q и работу A . Передача энергии от системы к внешней среде (или наоборот) осуществляется либо в виде работы, либо в виде теплоты. При совершении работы система преодолевает противодействие внешних сил (механических, электрических, магнитных и т. д.). Величина совершенной работы не зависит от температуры, работа связана с целенаправленным перемещением больших количеств вещества (например, расширение или сжатие системы). Передача энергии за счет различия в температурах системы и внешней среды (или двух тел) называется **теплотой**, она зависит от температуры и не связана с переносом массы веществ.

Для однозначного определения состояния любой системы достаточно знать его четыре основных характеристики, легко определяемые экспериментально, а именно температуру T , давление P , объем V и число молей веществ n_i (или концентрации C_i). Их называют термодинамическими параметрами системы. При изменении хотя бы одного из них изменяется состояние системы.

Энергетические эффекты химических реакций

Математически *первое начало термодинамики* может быть записано в виде:

$$dU = \delta Q - \delta A,$$

согласно которому **изменение внутренней энергии системы (dU) равно количеству теплоты (δQ), перешедшей от системы к внешней среде (или наоборот), за вычетом всех видов работ (δA), совершенных системой над внешней средой (или наоборот)**. В случае передачи теплоты от системы к

внешней среде ей припишем положительный знак, а во втором – отрицательный.

Внутренняя энергия системы (вещества или совокупности веществ) включает энергию взаимодействия ядер с ядрами, электронов с электронами, электронов с ядрами, энергию, связанную с движением ядер, кинетическую энергию электронов, ядерную энергию, энергию межмолекулярного взаимодействия и другие виды энергий, за исключением кинетической и потенциальной энергии системы как целого. Внутренняя энергия зависит от природы вещества, его массы и от условий, при которых оно находится. Величина ΔU считается положительной ($\Delta U > 0$), если в каком-либо процессе внутренняя энергия системы возрастает. Если внутренняя энергия системы уменьшается, величина ΔU считается отрицательной ($\Delta U < 0$).

При химических реакциях одни вещества превращаются в другие и внутренняя энергия, которая зависит от природы вещества, изменяется. Суммарная внутренняя энергия продуктов реакции будет отличаться от суммарной внутренней энергии исходных веществ. Следовательно, любая химическая реакция сопровождается энергетическим эффектом, т. е. выделением или поглощением энергии в той или иной форме. Так, в ходе химической реакции может совершаться механическая работа, работа по переносу электрического заряда (в окислительно-восстановительных реакциях), выделяться или поглощаться теплота. Чаще всего при химических реакциях выделяется или поглощается теплота. Количество теплоты, выделенной или поглощенной при химической реакции, называют **тепловым эффектом химической реакции (Q)**.

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется **термохимией**.

Тепловые эффекты реакций выражают в килоджоулях (кДж).

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими ($+Q$), а реакции, при которых теплота поглощается, – эндотермическими ($-Q$).

Изучение энергетических эффектов химических реакций дает возможность правильно производить расчеты, связанные с работой двигателей, тепловых электростанций, различных отопительных систем. Знание тепловых эффектов химических реакций позволяет рассчитывать тепловые балансы различных химических процессов для правильного проектирования заводской аппаратуры. Важно знать тепловые эффекты реакций и для того, чтобы определять возможность протекания реакций, рассчитывать энергию кристаллических решеток, межатомных и межмолекулярных связей и т. д. Изучение энергетической стороны химических реакций важно и для биохимии, так как существование живого организма требует источника энергии для процессов жизнедеятельности.

Химические реакции при постоянном давлении и объеме. Энтальпия

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении ($P = \text{const}$) и реже при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

Химические реакции, протекающие при постоянном давлении, называются изобарными, а при постоянном объеме – изохорными.

Большинство химических процессов, протекающих в природе, лабораториях и промышленных условиях, происходят при $P = \text{const}$ (рис. 14), чаще всего атмосферном давлении, поэтому в дальнейшем больше внимания будет уделяться тепловым эффектам при постоянном давлении. Для химических процессов обычно достаточно учитывать только работу изменения объема газа A_V , которая при постоянном давлении P находится из уравнения $A_V = P(V_k - V_n)$, где V_k и V_n – конечный и начальный объем системы соответственно.

Предположим, что некоторая реакция является эндотермической, т. е. $Q_p < 0$ и работа расширения газа – это единственный вид работ в системе, тогда уравнение первого начала термодинамики примет вид:

$$-Q_p = \Delta U + P(V_k - V_n),$$

так как $\Delta U = U_k - U_n$, то

$$-Q_p = (U_k - U_n) + P(V_k - V_n).$$

Последнее уравнение можно преобразовать, сгруппировав величины U и V с соответствующими индексами, относящимися к конечному и начальному состоянию системы

$$-Q_p = (U_k + PV_k) - (U_n + PV_n).$$

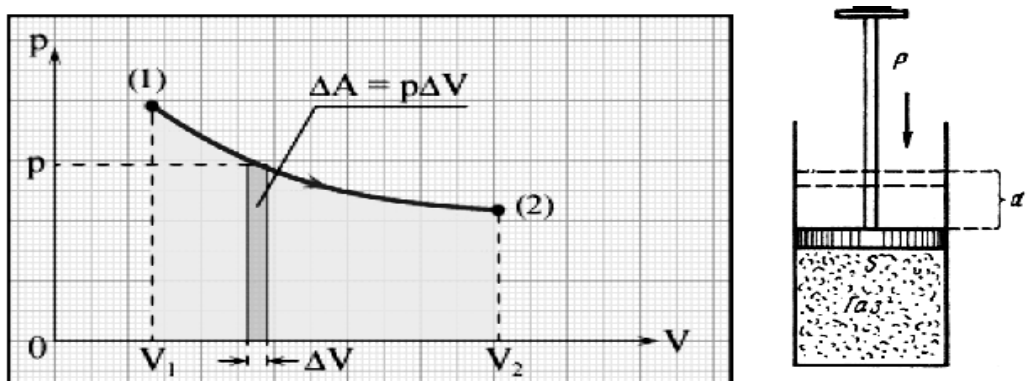


Рис. 14. Работа расширения идеального газа от объема V_1 до объема V_2 в равновесном изобарном процессе

При подводе к системе тепловой энергии, как в случае рассматриваемой эндотермической реакции, внутренняя энергия и объем системы увеличиваются, т. е. $U_k - U_n > 0$ и $V_k - V_n > 0$. Тогда значение правой части приведенного выше уравнения будет положительным. Обозначим суммы, стоящие в скобках, через H , т. е.

$$U + PV = H.$$

Величина H называется **энтальпией** системы. Подставим H с соответствующими индексами (H_k и H_n) в предыдущее уравнение и получим

$$-Q_p = H_k - H_n = \Delta H \text{ (или } Q_p = -\Delta H),$$

т. е. при $P = \text{const}$ изменение энтальпии системы (ΔH) равно тепловому эффекту, взятому с противоположным знаком. Под тепловым эффектом химической реакции понимают значение ΔH (которое называют просто

"энтальпией реакции"). Абсолютное значение энтальпии, так же как и внутренней энергии, определить экспериментально невозможно, но можно измерить величину Q_p и найти изменение энтальпии ΔH .

При *экзотермических реакциях* теплота выделяется ($Q_p > 0$), при этом энтальпия системы уменьшается, а величину ΔH считают отрицательной ($\Delta H < 0$). При *эндотермических реакциях* теплота поглощается, при этом энтальпия системы увеличивается, а величину ΔH считают положительной ($\Delta H > 0$).

Если реакция происходит в автоклаве, т. е. $V = \text{const}$, то система не имеет возможности расширяться и совершать работу. Отсюда ясно, что в уравнении слагаемое $P\Delta V$ равно нулю и тепловой эффект реакции при постоянном объеме (Q_v) равен $-Q_v = \Delta U$.

Таким образом, *тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$ связан только с изменением внутренней энергии системы.*

Энтальпии (теплоты) образования химических соединений

Для того чтобы облегчить сравнение энтальпий различных реакций, используют понятие "стандартное состояние". *Стандартное состояние – это состояние чистого вещества при давлении 101,3 кПа и заданной температуре.* Для газов – это состояние идеального газа при давлении 101,3 кПа. При расчетах тепловых эффектов различных химических реакций особое значение имеют энтальпии образования химических соединений.

Энтальпией образования данного химического соединения называется тепловой эффект реакции образования одного моль этого соединения из простых веществ в стандартном состоянии.

Для сравнения тепловых эффектов различных химических процессов, энтальпии образования относят к стандартным условиям. ***За стандартные условия принимают давление, равное 101,3 кПа, и температуру 298 К.*** Стандартные энтальпии образования обозначают ΔH_{298}^0 (часто индекс,

указывающий температуру, опускается) Для многих сложных веществ стандартные энтальпии образования известны и сведены в таблицы. Энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (графит, ромбическая сера, жидкий бром, кристаллический йод и т. д.), принимают равными нулю. В подавляющем большинстве случаев стандартные энтальпии образования сложных веществ отрицательны ($\Delta H^0 < 0$).

Энтальпии образования характеризуют устойчивость химических соединений. ***Чем больше (по абсолютной величине) отрицательное значение энтальпии образования химического соединения, тем оно более устойчиво.*** Соединения с положительными значениями энтальпий образования являются неустойчивыми. К числу таких соединений относятся:

оксид азота(II) ($\Delta H^0 = +90,27$ кДж/моль), оксид азота(IV) ($\Delta H^0 = +33,90$ кДж/моль), ацетилен ($\Delta H^0 = +226,75$ кДж/моль).

Систематизация стандартных энтальпий образования соединений имеет большое значение. Так, например, зная энтальпии образования для 100 соединений, можно рассчитывать по ним тепловые эффекты многих тысяч различных реакций, в которых участвуют эти вещества при разных их сочетаниях (см. ниже). Для некоторых соединений невозможно осуществить реакцию образования их из простых веществ, т. е. нельзя измерить энтальпию их образования. Однако если для них удастся осуществить реакцию горения, то определяемая при этом теплота сгорания соединений имеет также большое практическое применение в термохимических расчетах, как и энтальпия образования.

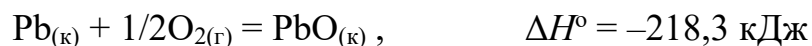
Теплотой сгорания химического соединения называется тепловой эффект реакции окисления кислородом 1 моль данного соединения с образованием $CO_2(g)$ и $H_2O(ж)$, а также других устойчивых оксидов (например, SO_2) или простых веществ (например, N_2).

Теплоты сгорания, отнесенные к стандартным условиям $T = 298$ К и $P = 101,3$ кПа, называются стандартными теплотами сгорания соединений. Их значения известны для многих веществ.

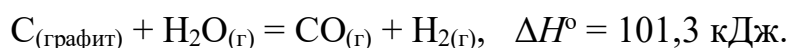
Термохимические уравнения

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Уравнения, для которых указывается тепловой эффект, называются *термохимическими*. При написании термохимических уравнений тепловой эффект указывают в правой части уравнения. Он зависит от агрегатного состояния и типа полиморфных модификаций реагирующих и образующихся веществ, которые указываются в термохимическом уравнении в скобках. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое – (ж), растворенное – (р), газообразное – (г).

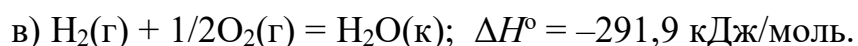
Напишем термохимические уравнения для экзотермической реакции



и эндотермической реакции



Зависимость энтальпии реакции от агрегатного состояния веществ продемонстрируем на одном примере. Для случая образования воды из газообразных водорода и кислорода термохимические уравнения можно представить в следующем виде:



Уравнение (а) соответствует образованию одного моль воды в виде пара, уравнение (б) – одного моль жидкой воды, а уравнение (в) – одного моль воды в виде льда. Как следует из приведенных уравнений (а – в), чтобы отнести энтальпию реакции к 1 моль какого-либо вещества, термохимические уравнения иногда записывают с использованием дробных коэффициентов. Таким образом, агрегатное состояние, как следует из примера с водой (а – в), существенно сказывается на величине теплового эффекта реакции.

Основные законы термохимии

Тепловые эффекты реакций можно определить экспериментально в специальном приборе – калориметре. Если экспериментально тепловой эффект реакции измерить невозможно или затруднительно, то в этом случае пользуются термохимическими расчетами, основанными на правилах и законах термохимии. Их используют и в тех случаях, когда невозможно определить экспериментально тепловой эффект реакции образования данного соединения. С этой целью применяется первый закон термохимии.

Тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых веществ равен по абсолютной величине, но противоположен по знаку тепловому эффекту его разложения на простые вещества.

Так, например, хлор непосредственно не соединяется с кислородом, и теплоты образования его оксидов Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 измерить экспериментально нельзя, но можно разложить оксиды хлора на простые вещества и измерить тепловой эффект этих реакций. Взяв полученные тепловые эффекты с обратным знаком, получим теплоты образования данных оксидов хлора. Во многих случаях реакции протекают при постоянном объеме или при постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях тепловой эффект химической реакции есть функция состояния. При постоянном объеме он равен изменению внутренней энергии $Q_v = -\Delta U$, а при постоянном давлении – изменению энтальпии $Q_p = -\Delta H$ (см. выше). Отсюда логически вытекает *второй закон термохимии*, который является основным, он был сформулирован Г. И. Гессом (1840 г.).

Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении ($P = \text{const}$) или постоянном объеме ($V = \text{const}$) зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий реакции (пути реакции).

Смысл этого закона можно показать на конкретном примере образования оксида углерода(IV) из графита. Этот процесс можно осуществить или сразу, сжигая графит до CO_2 :

1) $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$; $\Delta H^\circ = -393,5 \text{ кДж}$, или через промежуточную стадию образования оксида углерода (II) CO :

2) $\text{C}_{(\text{графит})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})}$; $\Delta H^\circ_1 = ?$,

3) $\text{CO}_{(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$; $\Delta H^\circ_2 = -283,0 \text{ кДж}$.

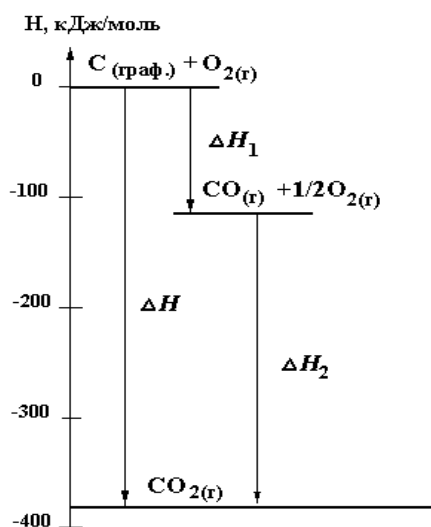


Рис. 15. Энтальпийная диаграмма окисления графита

Наглядно все три процесса можно представить в виде энтальпийной диаграммы (рис. 15). Согласно закону Гесса тепловые эффекты образования CO_2 как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования CO равны, отсюда следует, что

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2.$$

Тепловой эффект образования CO опытным путем определить трудно, так как при сгорании графита в общем случае получается смесь CO и CO_2 . Однако, если известен общий тепловой эффект реакции ΔH° и тепловой эффект одной из промежуточных стадий ΔH°_2 (ΔH° и ΔH°_2 можно измерить опытным путем), то можно вычислить ΔH°_1 , воспользовавшись уравнением

$$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ} - \Delta H^{\circ}_2.$$

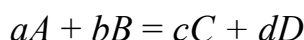
Подставляя цифровые данные из справочника в это уравнение, получим

$$\Delta H^{\circ}_1 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж}.$$

Из закона Гесса вытекает ряд *следствий*. Два из них:

1) тепловой эффект реакции (ΔH°) равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции минус сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Тепловой эффект реакции



рассчитывается по уравнению

$$\Delta H^{\circ} = c \Delta H^{\circ}_C + d \Delta H^{\circ}_D - a \Delta H^{\circ}_A - b \Delta H^{\circ}_B;$$

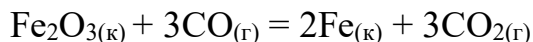
2) тепловой эффект реакции (ΔH°) равен разности между суммой стандартных теплот сгорания ($\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}$) исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

Для реакции сгорания

$$\Delta H^{\circ} = a \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}A} + b \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}B} - c \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}C} - d \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}D}.$$

Первое следствие имеет общее значение, а второе важно для органических соединений. Нужно помнить, что при алгебраическом суммировании энтальпий образования и теплот сгорания следует учитывать стехиометрические коэффициенты, стоящие перед формулами соответствующих веществ.

Например, для реакции



$$\Delta H^{\circ} = 3\Delta H^{\circ}(\text{CO}_2) - [\Delta H^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H^{\circ}(\text{CO})] \text{ или}$$

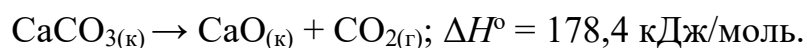
$$\Delta H^{\circ} = 3(-393,5) - [-822,2 + 3(-110,5)] = -27,0 \text{ кДж}.$$

Закон Гесса позволяет вычислить тепловой эффект реакций, экспериментальное определение которых невозможно.

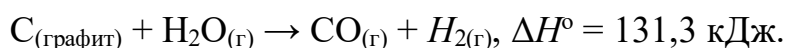
Таким образом, располагая значениями стандартных энтальпий (или теплот) образования и стандартных теплот сгорания соединений можно рассчитывать, пользуясь законом Гесса, тепловые эффекты самых разнообразных процессов, в частности таких, экспериментальное определение которых невозможно.

Энтропия. Направленность химических реакций

Известно, что системы с наименьшей энергией являются наиболее устойчивыми. Следовательно, химические процессы должны протекать в направлении уменьшения внутренней энергии системы, т. е. в сторону экзотермических реакций, так как в этом случае внутренняя энергия конечных продуктов реакции будет меньше исходных. Это положение было сформулировано Бертло и Томсеном и получило название принципа Бертло–Томсена. Действительно, подавляющее число химических реакций протекает с выделением тепла, но, тем не менее, существуют и эндотермические реакции, идущие самопроизвольно. Например, самопроизвольно идет разложение карбоната кальция при высоких температурах:



Другим примером самопроизвольно протекающей эндотермической реакции служит образование водяного газа при пропускании водяного пара сквозь слой раскаленного кокса:



Таким образом, не всегда энтальпийный фактор (ΔH°) может служить критерием для предсказания возможности протекания химической реакции. Следовательно, должен быть еще фактор, который определяет самопроизвольное протекание процесса при отсутствии теплового эффекта ($\Delta H^{\circ} = 0$) или даже если процесс является эндотермическим ($\Delta H^{\circ} > 0$).

Понятие об энтропии

Многие процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника. Такие процессы называются *самопроизвольными*. Рассмотрим процесс, в котором не происходит изменения энергии. Пусть в двух баллонах (рис. 16), соединенных вентилем, находятся инертные газы при одинаковых температуре и давлении, в одном – аргон, в другом – гелий. Если вентиль открыть, то начнется процесс смешения газов.

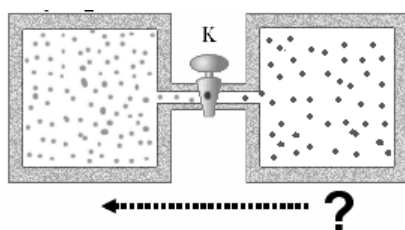


Рис. 16. Баллоны, соединенные вентилем, в которых находятся разные газы

Газы будут смешиваться до тех пор, пока не распределятся равномерно по всему объему. Процесс самопроизвольного смешения газов происходит без изменения энтальпии ($\Delta H^0 = 0$). Обратный же процесс, т. е. процесс разделения газовой смеси, самопроизвольно протекать не будет. В чем же причина такого поведения газов?

Химическая термодинамика рассматривает системы, состоящие из громадного числа частиц (порядка числа Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$).

Состояние системы, с одной стороны, можно охарактеризовать определенными значениями ее макроскопических свойств (термодинамических параметров), таких, например, как температура, давление, объем, состав, которые определяют так называемое макросостояние системы.

С другой – каждому макросостоянию системы соответствует сумма определенных состояний каждой частицы (молекулы, атома) с указанием мгновенных характеристик каждой частицы: ее положения в пространстве, скорости и направления перемещения, энергии, которые определяют

микросостояние частицы. Обычно данному макросостоянию отвечает очень большое число микросостояний (порядка 10^{20} – 10^{40}).

Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние вещества, называется термодинамической вероятностью его состояния (W).

То или иное макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществляться. В рассмотренном выше примере вероятность равномерного распределения молекул обоих газов по всему объему оказывается более высокой, так как при смешении газов резко возрастает число микросостояний, с помощью которых осуществляется макросостояние газовой смеси. В частности, резко увеличивается число возможных взаимных положений атомов гелия и аргона друг относительно друга. Движущей силой самопроизвольного процесса смешения газов будет тенденция к достижению более вероятного состояния, т. е. такого состояния, которому отвечает максимальная разупорядоченность распределения частиц. Другими словами, система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Вследствие очень больших величин микросостояний более удобно характеризовать состояние системы не самой вероятностью осуществления данного макросостояния, а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина называется энтропией (S):

$$S = R/N_A \ln W,$$

где R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро.

Таким образом, ***энтропия является мерой разупорядоченности или вероятности состояния системы.*** Если система переходит из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное, то энтропия S возрастает и изменение энтропии ΔS в ходе процесса будет величиной положительной ($\Delta S > 0$). Если наблюдается обратный процесс, то энтропия в системе уменьшается и ΔS будет величиной отрицательной ($\Delta S < 0$). Одна из формулировок **второго закона термодинамики:**

В изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии: $\Delta S > 0$.

Следует отметить, что часто основной формулировкой второго закона термодинамики считают следующую:

Теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

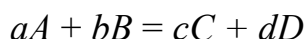
Системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как при этом они обмениваются энергией с окружающей средой. Химические реакции могут протекать самопроизвольно и без возрастания энтропии, но тогда увеличивается энтропия окружающей среды.

Оба начала (закона) термодинамики не вытекают из каких-то более общих законов природы. Они являются результатом обобщения многовекового опыта человечества. Первый закон лежит в основе энергетики химических реакций, физико-химических превращений (плавление, испарение, фазовые переходы), расчетов тепловых эффектов соответствующих процессов; второй закон позволяет ответить на вопрос о направленности химических реакций, полноте их протекания. В отличие от внутренней энергии и энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально или вычислены теоретически. Эта возможность вытекает из ***третьего закона термодинамики***, предложенного М. Планком в 1911 году, согласно которому ***при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю.***

Чтобы энтропии веществ были сравнимы, их, как и тепловые эффекты (ΔH), относят к одному молю вещества и *стандартным условиям* $P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К. Энтропию при этих условиях обозначают S°_{298} (индекс 298 обычно опускают) и называют стандартной. Она имеет размерность Дж/(моль·К). Величинами энтропии веществ пользуются для нахождения изменения энтропии системы в результате соответствующих процессов. Изменение энтропии в ходе химической реакции при стандартных условиях обозначают ΔS° и выражают, как и энтропию, в Дж/К. Точно так же, как внутренняя энергия и энтальпия, энтропия является характеристической

функцией системы, т. е. ее изменение не зависит от пути осуществления процесса, а определяется только состоянием исходных и конечных веществ. Поэтому *стандартное изменение энтропии при химической реакции равно сумме стандартных энтропий конечных продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Так, для химической реакции



изменение энтропии системы рассчитывается по уравнению:

$$\Delta S^{\circ} = cS^{\circ}_C + dS^{\circ}_D - aS^{\circ}_A - bS^{\circ}_B.$$

Следует напомнить, что при расчете ΔS° надо иметь в виду, что для простых веществ энтропия не равна нулю. Например, для процесса:



стандартное изменение энтропии в ходе реакции будет определяться выражением:

$$\Delta S^{\circ} = 2S^{\circ}(CO) - [S^{\circ}(C) + S^{\circ}(CO_2)].$$

Воспользовавшись справочными данными, получим

$$\Delta S^{\circ} = 2 \cdot 197,7 - (5,7 + 213,7) = 1760 \text{ Дж/К}.$$

Энтропия возрастает во всех процессах, сопровождающихся увеличением беспорядка в системе, например, при плавлении твердого вещества, переходе жидкости в пар, растворении кристаллического вещества. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности, – охлаждение, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, протекают с уменьшением энтропии. Например, при переходе воды в пар $H_2O(ж) \rightarrow H_2O(г)$ происходит увеличение энтропии, которое составляет

$$\Delta S^{\circ} = 188,7 - 70,0 = 118,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Изменение энтропии в системе называют *энтропийным фактором*. Он проявляется тем сильнее, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор оценивается произведением $T\Delta S$ и выражается в единицах энергии (Дж). Изменение энтальпии системы называют *энтальпийным фактором*,

который характеризуется значением теплового эффекта процесса, т. е. значением ΔH .

Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)

Самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне, система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. При протекании любых химических или физико-химических процессов в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) одновременно действует две конкурирующих тенденции: 1) с одной стороны, система стремится к минимуму энергии, т. е. к состоянию, соответствующему минимальному значению энтальпии; 2) с другой, система стремится перейти в наиболее вероятное, наиболее разупорядоченное состояние, т. е. в состояние с максимальным значением энтропии. Иными словами, проявляется действие двух прямо противоположных факторов – энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$). Первый фактор отражает стремление системы к объединению и порядку, второй, наоборот, отражает стремление к разъединению и беспорядку. Каждый из них, взятый в отдельности, не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций. Теперь логически обоснованным становится использование в химической термодинамике (при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$) функции, включающей в себя и энтальпию, и энтропию. Такой функцией является свободная энергия Гиббса (G), определяемая уравнением:

$$G = H - TS,$$

и, соответственно, ее изменение (ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Величина G названа так в честь американского ученого Гиббса – одного из основоположников химической термодинамики. Согласно

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

часть теплоты идет на создание беспорядка (бесполезно рассеивается в окружающую среду) и поэтому не может быть использована для совершения

работы; ее часто называют *связанной энергией*. Другая часть теплоты ΔG может быть использована для совершения работы, и поэтому энергию Гиббса часто называют также *свободной энергией*. Так как H и S – это характеристические функции, то и G является характеристической функцией, т. е. ее изменение не зависит от пути осуществления процесса, а определяется только состоянием исходных и конечных веществ. Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Когда в системе наступает равновесие, энтальпийный и энтропийный факторы уравнивают друг друга, т. е.

$$\Delta H = T\Delta S.$$

Применительно к химическому равновесию это означает, что прямая и обратная химические реакции протекают в равной степени. При нарушении равенства, например, если $(\Delta H - T\Delta S) < 0$ (энергия выделяется системой, $\Delta G < 0$), начинает преобладать протекание прямой реакции. Когда $(\Delta H - T\Delta S) \ll 0$, можно говорить о необратимом протекании прямой химической реакции, т. е. вероятность обратной реакции практически приближается к нулю. Те же самые рассуждения можно применить к протеканию обратной химической реакции, когда $(\Delta H - T\Delta S) > 0$. Соответственно, если $(\Delta H - T\Delta S) \gg 0$, то прямая химическая реакция практически неосуществима. Таким образом, ***изменение свободной энергии Гиббса является критерием определения направления самопроизвольного протекания реакции в изобарно-изотермических условиях. Когда ΔG отрицательно ($\Delta G < 0$), реакция идет самопроизвольно. Если же $\Delta G > 0$, то это свидетельствует о невозможности осуществления процесса в данных условиях, обратная реакция возможна. И наконец, если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.***

В зависимости от энтальпийного и энтропийного факторов можно выделить следующие случаи:

1) если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и реакция осуществима при любой температуре;

2) при $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, всегда $\Delta G > 0$ и реакция неосуществима при любой температуре;

3) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, в этом случае реакция осуществляется только за счет энтальпийного фактора при противодействии энтропийного вклада, а абсолютное значение энтальпийного фактора должно превышать абсолютное значение энтропийного фактора ($|\Delta H| > |T\Delta S|$);

4. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, при таком сочетании ΔH и ΔS реакция самопроизвольно может идти при условии $|T\Delta S| > |\Delta H|$ только за счет энтропийного фактора $T\Delta S$, тогда как ΔH препятствует процессу. Если допустить, что ΔH и ΔS не являются функциями температуры, то можно определить значение температуры T_p , выше которой изменяется знак энергии Гиббса. Для этого можно воспользоваться условием:

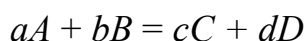
$$T_p = \Delta H / \Delta S,$$

где T_p – температура, при которой устанавливается равновесие, т. е. $\Delta G = 0$. Для однозначного сопоставления необходимо сравнивать значения ΔG при стандартных условиях ($P = 101,3$ кПа и $T = 298$ К).

Под стандартной энергией Гиббса образования вещества понимают изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии.

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса при 298 К обозначают ΔG°_{298} , причем подстрочный индекс часто опускают. Значения ΔG° простых веществ в наиболее устойчивом состоянии принимают равным нулю. Изменение свободной энергии Гиббса в химических реакциях с использованием энергий Гиббса образования веществ вычисляется аналогично ΔH° и ΔS° , т. е. *стандартное изменение ΔG° реакции равно сумме стандартных ΔG° образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных ΔG° образования исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.*

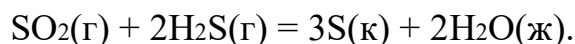
Для реакции вида:



изменение стандартной энергии Гиббса ΔG° рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G^\circ = c \Delta G^\circ_{\text{C}} + d \Delta G^\circ_{\text{D}} - a \Delta G^\circ_{\text{A}} - b \Delta G^\circ_{\text{B}}.$$

Например, пользуясь значениями ΔH° и S° , вычислим ΔG° реакции:



Значение ΔG° определим:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - [\Delta H^\circ(\text{SO}_2) + 2\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{S})],$$

$$\Delta S^\circ = 3S^\circ(\text{S}) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - [S^\circ(\text{SO}_2) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{S})].$$

Воспользовавшись табличными значениями, получим

$$\Delta H^\circ = 2(-285,8) - (-297,0 + 2(-20,9)) = -232,8 \text{ кДж},$$

$$\Delta S^\circ = 3 \cdot 31,9 + 2 \cdot 70,0 - (248,1 + 2 \cdot 205,7) = -423,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

И наконец, подставляя вычисленные значения ΔH° и ΔS° в уравнение для определения ΔG° реакции, находим

$$\Delta G^\circ = -232,91 - 298(-0,4238) = -106,5 \text{ кДж}.$$

Значение ΔG° служит критерием самопроизвольного протекания реакции только при стандартных условиях. При нестандартных условиях критерием *принципиальной возможности процесса* является $\Delta G^0 \ll 0$, а критерием *принципиальной невозможности* осуществления процесса – неравенство $\Delta G^0 \gg 0$. Разумеется, если $\Delta G^0 = 0$, то это вовсе не означает, что в реальных условиях система будет находиться в равновесии. Таким образом, часто значения ΔG^0 пригодны лишь для приближенной оценки направления реакций.

9. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за доли секунды (взрыв), другие осуществляются за минуты, часы, дни и большие промежутки времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях (например, при повышенных температурах) протекать быстро, а в других (например, при

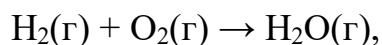
охлаждении) – медленно. При этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется **химической кинетикой**.

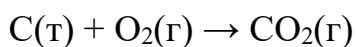
При рассмотрении вопроса о скорости реакций необходимо различать гомогенные и гетерогенные реакции. С этими понятиями тесно связано понятие фазы.

Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Гомогенная реакция протекает в объеме фазы. Пример – взаимодействие водорода и кислорода с образованием водяного пара:



а если реакция гетерогенна, то она протекает на поверхности раздела фаз, например, горение углерода:



Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема фазы:

$$v_{\text{гом}} = \frac{\Delta n}{V \Delta \tau} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau},$$

где n – количество вещества, моль; V – объем фазы, л; τ – время; C – концентрация, моль/л.

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы:

$$v_{\text{гет}} = \frac{\Delta n}{S \Delta \tau},$$

где S – площадь поверхности раздела фаз.

Важнейшими факторами, влияющими на скорость гомогенной реакции, являются следующие: природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие катализаторов.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ

Реакция между молекулами происходит при их столкновении. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ. Число соударений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ. Например, скорость реакции $A + B \rightarrow C$ пропорциональна произведению концентраций A и B:

$$v = k[A][B],$$

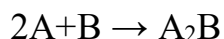
где k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

По смыслу величина k равна скорости реакции для случая, когда концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

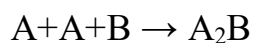
Это соотношение – основной постулат химической кинетики часто называют законом действующих масс, который для элементарных реакций был сформулирован К. Гульдбергом и П. Вааге.

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.

Гораздо реже реакция осуществляется в результате одновременного столкновения трех реагирующих частиц. Например, реакция



может протекать путем тройного столкновения:



Тогда в соответствии с законом действующих масс концентрация каждого из реагирующих веществ входит в выражение скорости реакции в степени, равной коэффициенту в уравнении реакции:

$$v = k[A][A][B] = k[A]^2[B]$$

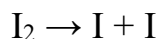
Сумма показателей степени в уравнении закона действия масс называется порядком реакции. Например, в последнем случае реакция имеет третий порядок (второй – по веществу А и первый – по веществу В).

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется **кинетическим уравнением химической реакции**. Очевидно, что для того чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции есть частный порядок реакции по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции представляет собой общий порядок реакции. Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стехиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и никоим образом не может определять характера протекания этой реакции во времени.

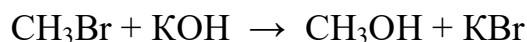
Молекулярность элементарных реакций

Элементарными (простыми) называют реакции, идущие в одну стадию. Их принято классифицировать по молекулярности – числу частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Мономолекулярные – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (изомеризация, диссоциация и т. д.):



Бимолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



Тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:



Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

Зависимость скорости реакции от температуры

Если воспользоваться результатами подсчета числа столкновений между молекулами, то количество столкновений окажется настолько большим, что все реакции должны будут протекать мгновенно. Это противоречие можно объяснить тем, что в реакцию вступают лишь молекулы, обладающие некоторой энергией (рис 17).

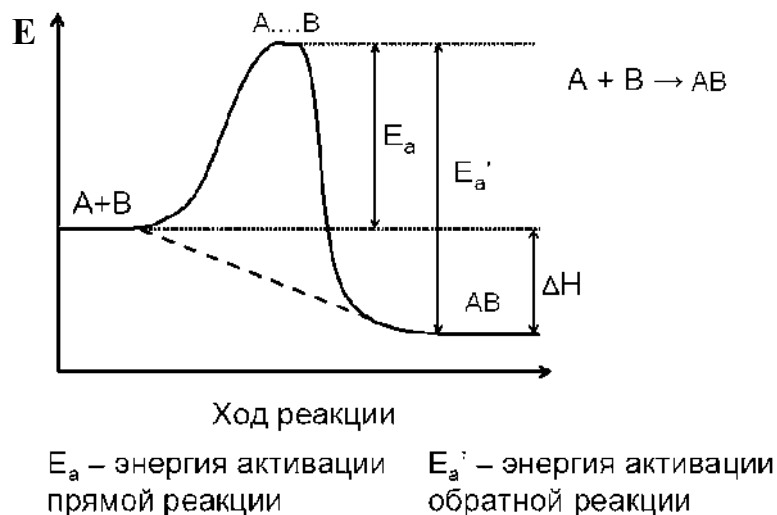


Рис. 17. Энергетическая диаграмма для реакции образования продукта АВ из исходных веществ А и В

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется энергией активации.

Если энергия столкновения молекул А и В (рис. 17) больше или равна энергии активации E_a , то энергетический барьер преодолевается, и происходит перемещение вдоль координаты реакции r от исходных веществ к продукту. Иначе имеет место упругое столкновение молекул А и В. Вершина энергетического барьера соответствует переходному состоянию (активированному комплексу), в котором связь А–В образовалась частично.

С ростом температуры число активных молекул возрастает, следовательно, скорость химической реакции должна увеличиваться. Возрастание скорости реакции при нагревании принято характеризовать температурным коэффициентом скорости реакции (γ) – числом, показывающим, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов. Математически эта зависимость выражается правилом Вант-Гоффа:

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_1 – скорость при температуре t_1 ; v_2 – скорость при температуре t_2 .

Для большинства реакций температурный коэффициент γ лежит в пределах от 2 до 4.

Более строго зависимость скорости реакции (а точнее, константы скорости) от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}} = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, зависящий только от природы реагирующих веществ; E_a – энергия активации, представляющая собой высоту энергетического барьера, разделяющего исходные вещества и продукты реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Поскольку температура есть мера средней кинетической энергии частиц, повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции.

Снижение энергии активации по каким-либо причинам, согласно уравнению Аррениуса, приводит к увеличению скорости реакции.

Влияние катализаторов на скорость реакции

Катализатор – это вещество, не расходуемое в процессе протекания реакции, но влияющее на ее скорость.

Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется катализом. Обычно катализаторами называют вещества, увеличивающие скорость реакции, а **ингибиторами** – вещества, замедляющие протекание реакции. В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции (рис. 18).

$A + B \rightarrow AB$ – некаталитическая реакция

$A + K + B \rightarrow AK + B \rightarrow AB + K$ – каталитическая реакция (K – катализатор)



Рис. 18. Энергетическая диаграмма гомогенной реакции: без катализатора и с катализатором

В присутствии катализатора (рис. 18) реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии протекают с меньшими энергиями активации. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие переходные состояния, чем без него, и для их образования требуется меньше энергии, чем для образования переходных состояний, возникающих без катализатора. В результате скорость реакции возрастает.

В гетерогенном катализе (рис. 19) образуются промежуточные соединения на поверхности катализатора. В катализе участвует не вся поверхность, а только её активные участки – активные центры. Важным свойством катализаторов является их селективность (избирательность).

Гетерогенный катализ

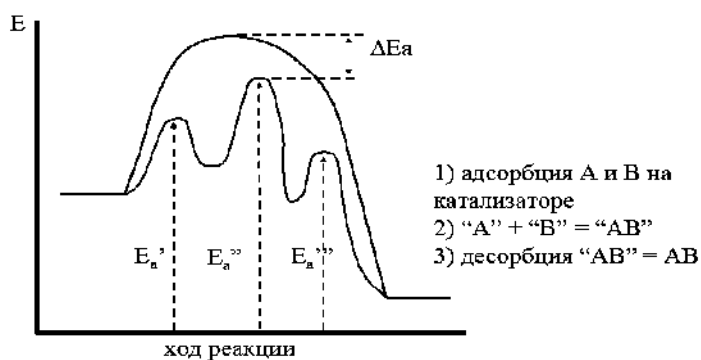


Рис. 19. Энергетическая диаграмма гетерогенной реакции: без катализатора и с катализатором

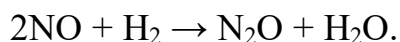
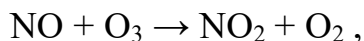
Механизмы химических реакций

Под механизмом химической реакции понимают последовательность протекания ее простейших (элементарных) стадий. Установление механизма химических реакций является важнейшей фундаментальной задачей химии.

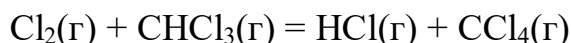
Все реакции можно подразделить на простые и сложные. Первые протекают в одну стадию и называются одностадийными, вторые (многостадийные реакции) идут либо последовательно, либо параллельно, либо последовательно-параллельно. В одну стадию протекает относительно небольшое число реакций, например, реакции диссоциации:



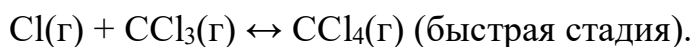
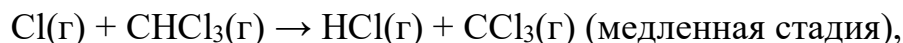
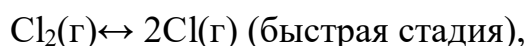
или взаимодействия NO с H₂ или O₃:



Для одностадийных реакций порядок реакций совпадает с молекулярностью. Первые три мономолекулярные реакции, вторая бимолекулярная, третья тримолекулярная, и они являются соответственно реакциями первого, второго и третьего порядков. Скорость сложных реакций определяется скоростью самой медленной (скорость определяющей) стадии, которую называют ещё лимитирующей стадией. Например, взаимодействие хлора с хлороформом



можно представить в виде таких последовательных стадий:



Часто лимитирующую стадию записывают как необратимую реакцию, а другие стадии – как обратимые реакции.

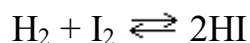
Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые реакции. Необратимые реакции протекают до конца (до полного расхода одного из реагентов), а в обратимых ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью, потому что обратимая реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении.

Пример необратимой реакции:



Пример обратимой реакции:



Вначале скорость прямой реакции $v_{\text{пр}}$ велика, а скорость обратной реакции $v_{\text{об}}$ равна нулю (рис. 20).

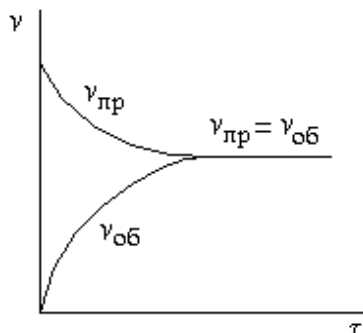


Рис. 20. Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени τ . При равенстве этих скоростей наступает химическое равновесие.

По мере протекания реакции исходные вещества расходуются, и их концентрации падают. Одновременно появляются продукты реакции, их концентрации возрастают. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие. Оно является динамическим, т.к., хотя концентрации веществ в системе остаются постоянными, реакция продолжает протекать как в прямом, так и в обратном направлении.

При равенстве $v_{\text{пр}}$ и $v_{\text{об}}$ можно приравнять их выражения согласно закону действия масс. Например, для обратимого взаимодействия водорода с иодом:

$$k_{\text{пр}}[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_{\text{об}}[\text{HI}]^2 \quad \text{или}$$

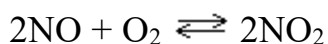
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{об}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций (K) называется константой равновесия. При постоянной температуре константа равновесия представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение

между концентрациями продуктов и исходных веществ, которое устанавливается при равновесии. **Величина K зависит от природы реагирующих веществ и от температуры.**

Система находится в состоянии равновесия до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. При увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушаться при изменении давления:



$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]; \quad v_{\text{об}} = k_{\text{об}}[\text{NO}_2]^2$$

При увеличении давления, например, в 2 раза концентрация каждого газа возрастет в 2 раза, и новые скорости реакций станут равными $v_{\text{пр}}'$ и $v_{\text{об}}'$:

$$v_{\text{пр}}' = 8v_{\text{пр}}; \quad v_{\text{об}}' = 4v_{\text{об}}.$$

Неодинаковое изменение скоростей прямой и обратной реакций связано с тем, что в левой и правой частях уравнения реакции различно число молекул газов. В связи с этим равновесие при возрастании давления сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т.е. в сторону понижения давления.

Различные способы выражения константы равновесия

Для выражения состояния равновесия при взаимодействии между газообразными веществами часто вместо концентраций используют равновесные парциальные давления реагентов (парциальное давление — это давление, создаваемое отдельным газообразным компонентом в системе):

$$K_P = \frac{p_D^d p_E^e \dots}{p_A^a p_B^b \dots}.$$

Константа равновесия, выражаемая через равновесные концентрации реагентов K_c , и константа равновесия, выражаемая через парциальные давления K_p , связаны уравнением:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

где Δn – изменение числа молей газов во время реакции. Если число молей газов не изменяется и $\Delta n = 0$, $K_p = K_c$.

Влияние температуры на константу равновесия

Тепловой эффект реакции можно рассматривать как разность энергий активации прямой и обратной реакций (рис. 21).

$$\Delta H = E_{a(\text{пр})} - E_{a(\text{об})}.$$

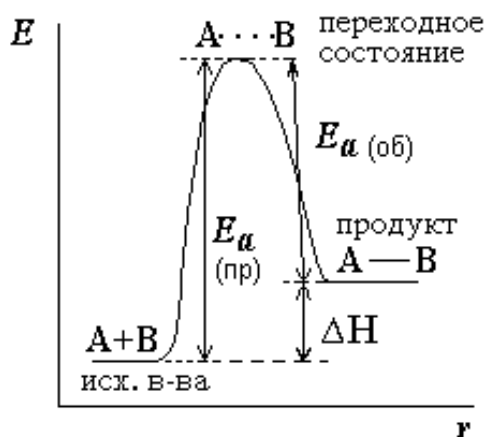


Рис. 21. На энергетической диаграмме показано, что тепловой эффект реакции ΔH равен разности энергий активации

Для эндотермических реакций $\Delta H > 0$; для экзотермических реакций $H < 0$. Согласно уравнению Аррениуса, зависимость константы равновесия от температуры можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{об}}} = \frac{A_{\text{пр}} \exp(-E_{a(\text{пр})}/RT)}{A_{\text{об}} \exp(-E_{a(\text{об})}/RT)} = \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{об}}} \exp\left(-\frac{E_{a(\text{пр})} - E_{a(\text{об})}}{RT}\right) = \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{об}}} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right).$$

Из уравнения, связывающего константу равновесия с тепловым эффектом ΔH , следует, что при возрастании температуры равновесие эндотермической реакции смещается вправо, а экзотермических реакций – влево.

Оказывается также, что катализатор не влияет на константу равновесия, так как он снижает энергию активации прямой и обратной реакций на одну и ту же величину.

Равновесие в гетерогенных системах

Как и для любого равновесия, условием гетерогенного химического равновесия является равенство нулю энергии Гиббса реакции, т. е. $\Delta G = 0$. Особенность гетерогенных химических равновесий в том, что в уравнения соответствующих констант равновесия не входят члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях. Площадь поверхности раздела фаз также не входит в уравнение константы химического равновесия. Для гетерогенных химических равновесий



уравнения соответствующих констант равновесия (K) имеют вид

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \text{и} \quad K = [\text{CO}_2],$$

или выраженные через парциальные давления газов:

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot (p_{\text{H}_2})^2}{p_{(\text{H}_2\text{O})}^2} \quad \text{и} \quad K = p_{\text{CO}_2}.$$

Смещение химического равновесия при изменении условий.

Принцип Ле Шателье

Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и температуры. Она связана с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG^0 уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{при } 298 \text{ K } \Delta G^0_{298} \text{ (кДж)} = -5,71 \lg K_{298}).$$

Оно позволяет по величине ΔG^0 вычислить константу равновесия K , а затем и равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов. Большим отрицательным значениям ΔG^0 ($\Delta G^0 \ll 0$) соответствуют большие величины K ($K \gg 1$), т. е. в равновесной системе преобладают продукты реакции. При больших положительных значениях ΔG^0 ($\Delta G^0 \gg 0$) в равновесной системе доминируют исходные реагенты ($K \ll 1$). С учетом соотношения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

после несложных преобразований получается

$$K = e^{-\Delta H^0 / RT} e^{\Delta S^0 / R}.$$

Из этого уравнения видно, что константа равновесия очень чувствительна к изменению температуры и для эндотермических процессов повышение температуры отвечает увеличению константы равновесия, для экзотермических – ее уменьшению. От давления константа равновесия начинает существенно зависеть только при высоких давлениях.

Закономерности, которые проявляются в рассмотренных примерах, представляют собою частные случаи общего принципа, определяющего влияние различных факторов на равновесие системы.

Это принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие смещается в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.

10. ОСНОВЫ ХИМИИ РАСТВОРОВ

Растворы являются важнейшей частью живой и неживой природы и играют значительную роль в науке и технике. Большое количество промышленных процессов (флотационных, металлургических) протекают в растворах. Так, водные растворы участвуют в процессах получения полупроводников, металлов, солей, очистки веществ. Неводные растворы применяют для обезжиривания и удаления всех органических загрязнений с поверхности полупроводников, металлов перед их травлением и перед нанесением покрытий.

Растворами называют гомогенные однородные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде, называются **компонентами раствора**.

Растворы бывают газообразными (газовые смеси), жидкими и твердыми. Газообразным раствором является, например, воздух. Морская вода – наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде.

Образование однородных твердых фаз переменного состава возможно, если растворенное вещество заменяет в кристаллической структуре растворителя атом на атом, ион на ион или молекулу на молекулу (твердый раствор замещения), или атомы (молекулы) растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя (твердый раствор внедрения). К твердым растворам относятся многие металлические сплавы, например сплав серебра и золота. Изучением твердых растворов занимается кристаллохимия.

Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. В этих растворах обычно протекает большинство химических реакций, так как в них создаются благоприятные условия для перемещения и взаимодействия молекул.

Растворенные вещества можно классифицировать по их исходному агрегатному состоянию: газы, жидкости, твердые соединения, а также по свойствам, проявляемым ими в растворах: **электролиты и неэлектролиты**.

Растворы состоят из растворителя и растворенного вещества (веществ). Эти понятия условны. Если одним из составляющих раствора веществ является жидкость, а другие газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость. В других случаях растворителем считают тот компонент, которого больше.

Жидкие растворы классифицируют по ряду признаков:

- 1) типу растворителя;
- 2) величине диэлектрической проницаемости;
- 3) исходному агрегатному состоянию;
- 4) агрегатному состоянию раствора.

Наряду с температурой и давлением, основным параметром состояния раствора является **концентрация** в нем растворенного вещества.

Концентрация растворов и способы ее выражения

Массовая доля — величина, показывающая, какую долю от массы раствора составляет масса растворенного вещества, %:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \text{ или в процентах } C_{\%} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100 = \omega 100 .$$

Молярная концентрация (молярность) — величина, показывающая, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 литре раствора, моль/л:

$$C_M = \frac{v_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}},$$

где $v_{\text{в-ва}}$ — количество растворенного вещества в растворе, моль; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора, л.

Моляльная концентрация (моляльность) – величина, показывающая, сколько молей растворенного вещества в растворе приходится на 1 кг растворителя, моль/кг:

$$C_m = \frac{\nu_{в-ва}}{m_{р-ля}},$$

где $\nu_{в-ва}$ – количество растворенного вещества в растворе, моль; $m_{р-ля}$ – масса растворителя в растворе, кг.

Титр – величина, показывающая, какая масса растворенного вещества содержится в 1 мл раствора, г/мл:

$$T = \frac{m_{в-ва}}{V_{р-ра}},$$

где $m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества в растворе, г; $V_{р-ра}$ – объем раствора, мл.

Молярная доля вещества в растворе представляет собой отношение числа молей этого вещества к суммарному количеству молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{\nu_{в-ва}}{\sum_{i=1}^n \nu_i},$$

где $\nu_{в-ва}$ – число молей компонента, для которого определяется молярная доля; n – количество компонентов раствора.

Процессы, сопровождающие образование растворов

Для растворов характерны, с одной стороны, такие свойства, как однородность состава, наличие тепловых эффектов и изменение объема при растворении, что приближает их к *химическим соединениям*. С другой – непостоянство состава в некотором интервале концентраций, температур и давлений, легкость разделения на составные части приближает их к *механическим смесям*. Значит, растворы занимают промежуточное положение между смесями и химическими соединениями.

Исследование растворов различными методами позволило установить наличие во многих из них **сольватов** или **гидратов** (водные растворы), представляющих собой относительно непрочные соединения частиц растворенного вещества и растворителя. Процесс образования таких комплексов называется соответственно **сольватацией** или **гидратацией**. Образование гидратов иногда настолько изменяет свойства растворимого вещества, что это может быть обнаружено прямым наблюдением. Например, безводный CuSO_4 бесцветен, а водный раствор этой соли имеет синюю окраску. Известно, что образование гидратов протекает за счет сил межмолекулярного, ион-дипольного взаимодействия, а также сил специфического взаимодействия (донорно-акцепторной и водородной связи) и сопровождается энергетическими эффектами ($\Delta H < 0$). Зачастую из растворов выкристаллизовываются не чистые соли, а их соединения с водой, называемые **кристаллогидратами**, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Энергетический эффект растворения

С термодинамической точки зрения вещество может растворяться в любом растворителе самопроизвольно в постоянном объеме и при постоянной температуре, если энергия Гиббса системы уменьшается. Движущими силами образования растворов являются изменения значений *энтропии* в системе и *энтальпии*. Растворение кристаллов практически всегда приводит к возрастанию энтропии ($\Delta S > 0$). Вклад энтропийного фактора особенно значителен при увеличении температуры. Растворение же газов в жидкости приводит всегда к уменьшению энтропии ($\Delta S < 0$), влияние которой на изменение ΔG становится минимальным при низких температурах.

Растворимость – способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Она характеризуется концентрацией **насыщенного раствора**.

При внесении растворяемого вещества в растворитель раствор **ненасыщен**, поэтому процесс растворения идет самопроизвольно ($\Delta G < 0$).

Раствор, содержащий максимально возможное количество растворенного вещества при данных условиях, становится *насыщенным*. Данный раствор находится в равновесии с растворенным веществом ($\Delta G = 0$)

Растворимость часто выражают количеством граммов растворяемого вещества в 100 г растворителя. Если раствор содержит растворенного вещества больше, чем это соответствует растворимости при данной температуре, то он называется **пересыщенным** $\Delta G_{\text{раств}} > 0$. Возможность существования пересыщенного раствора объясняется трудностью возникновения центров кристаллизации. Пересыщенный раствор представляет собой систему, находящуюся в кажущемся равновесии (неустойчивое состояние). При любом воздействии (встряхивание, появление центра кристаллизации) приводит к переходу его в насыщенный раствор. В случае растворения твердых или жидких веществ в жидкостях растворимость возрастает с повышением температуры, а для газов – убывает. На растворимость газов большое влияние оказывает давление.

Если энергия взаимодействия молекул А и А или В и В больше, чем А и В, то одинаковые молекулы одного и того же компонента будут связываться между собой и растворимость А в В понизится (полярный растворитель – вода в бензоле). Если в смеси двух жидкостей А и В энергия взаимодействия А и В существенно не отличается от энергии взаимодействия между частицами А и А или В и В, то компоненты неограниченно растворяются друг в друге (вода – спирт). *Подобное растворяется в подобном.*

Растворимость определяется 4 факторами:

- 1) природой растворимого вещества,
- 2) агрегатным состоянием,
- 3) внешними условиями,
- 4) наличием посторонних веществ.

Растворимость твердых веществ

При переходе твердого вещества в раствор энтропия увеличивается ($\Delta S > 0$), при этом вклад ΔS -составляющей проявляется сильнее при высоких T , чаще всего растворимость твердых веществ при нагревании увеличивается. Однако следует учитывать и энтальпийный фактор. Давление на растворимость твердых веществ практически не влияет.

В процессе растворения энтальпия (H) системы может увеличиваться или уменьшаться. Если пренебречь изменением объема, происходящим при растворении веществ, тогда $\Delta H_{\text{раст}}$ будет представлять собой разность между энергией, затраченной на разрушение исходной структуры вещества ($H_{\text{крист}}$), и энергией, выделяющейся в процессе сольватации или гидратации ($H_{\text{сольв}}$):

$$\Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{крист}} + \Delta H_{\text{сольв}}.$$

Энтальпией растворения вещества называется количество теплоты, поглотившейся (или выделившейся) при растворении одного моля вещества в определенном количестве воды, достаточном для получения раствора.

Растворение ионных веществ в воде сопровождается поглощением тепла ($\Delta H_{\text{раст}} > 0$), что объясняется затратой значительного количества энергии на разрушение ионной кристаллической решетки твердого вещества, которое не полностью компенсируется энергией, выделяющейся при гидратации или сольватации ($|\Delta H_{\text{крист}}| > |\Delta H_{\text{сольв}}|$). Поэтому нагревание вызывает увеличение растворимости (рис. 22) веществ, например, таких как KCl , NaNO_3 , NH_4NO_3 .

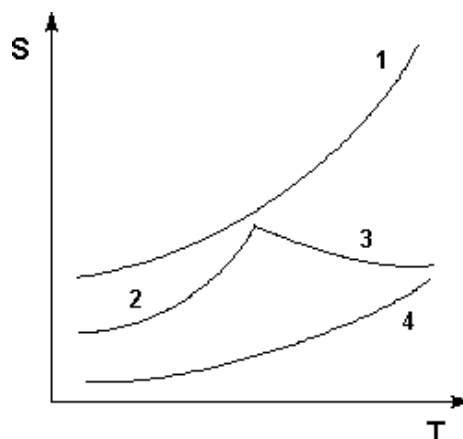


Рис. 22. Кривые растворимости некоторых солей в воде: 1 – KNO_3 ;
2 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3 – Na_2SO_4 ; 4 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии гидратации растворённого вещества ($|\Delta H_{\text{крист}}| < |\Delta H_{\text{сольв}}|$), то растворение идёт с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раст}} < 0$). Например, растворение NaOH , KOH , H_2SO_4 , гипса, гашеной извести – экзотермический процесс, для которого с повышением температуры растворимость уменьшается. Энтальпия растворения газов, очевидно, определяется энтальпией сольватации ($\Delta H_{\text{раст}} < 0$), так как не нужно затрачивать энергию на разрушение структуры газа, которой не существует. Поэтому растворение газов всегда является экзотермическим процессом, а растворимость газов с повышением температуры уменьшается.

Растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкости могут смешиваться в любых соотношениях (в этом случае говорят о неограниченной взаимной растворимости), быть практически нерастворимыми друг в друге либо обладать ограниченной растворимостью. Рассмотрим последний случай на примере системы анилин – вода (рис. 23). Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух слоев жидкости; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой

температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов.

Чаще всего растворимость при нагревании увеличивается. Давление на растворимость практически не влияет.

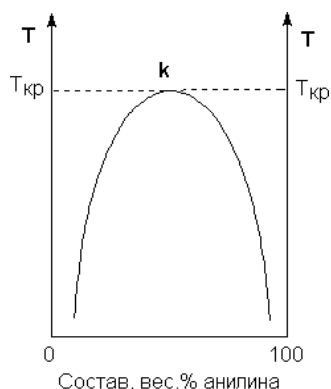


Рис. 23. Диаграмма растворимости для системы вода – анилин

Растворимость газов

Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (вследствие сольватации их молекул). Согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры растворимость газов понижается. (Есть исключения!). Зависимость растворимости газов от давления выражает закон Генри: растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению. Закон справедлив для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и в отсутствие химического взаимодействия между молекулами газа и растворителя.

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

$$C,$$

где C – концентрация раствора газа в жидкости; k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа.

Закон Генри – Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.

Понятие о стандартном состоянии веществ в растворе

Стандартное состояние веществ при $p = 101,3$ кПа и любой постоянной температуре. Для растворенных веществ за стандартное состояние принято состояние их в растворе с моляльностью, равной единице; при этом предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Растворы разбавленных неэлектролитов

Свойства таких растворов:

- 1) группа свойств, зависящих от числа растворенных частиц вещества, но не зависит от природы растворенного вещества (***коллигативные***);
- 2) группа свойств, зависящих от природы растворенного вещества.

Равновесное состояние системы жидкость – пар ($\Delta G = 0$) характеризуется давлением насыщенного пара (p^0_1). Представим себе, что в эту систему введено нелетучее вещество (его переход в газовую фазу невозможен). При образовании раствора концентрация жидкости – растворителя уменьшается, его молярная доля x_1 становится меньше 1, это вызывает нарушение равновесия жидкость – пар. Согласно принципу Ле Шателье начинает протекать процесс, стремящийся ослабить влияние воздействия, т. е. происходит конденсация пара. Это означает снижение давления пара. Таким образом, давление пара над раствором p_1 меньше, чем над чистым растворителем p^0_1 , причем понижение давления будет тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества.

Первый закон Рауля: *давление насыщенного пара над раствором равно произведению его давления над чистым растворителем на мольную долю растворителя.*

$$p_1 = p_1^0 x_1;$$

$$x_1 + x_2 = 1 \rightarrow x_1 = 1 - x_2;$$

$$p_1 = p_1^0 (1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2$$

или

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2.$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля при всех концентрациях, называются **идеальными**. В таких растворах сохраняется характер межмолекулярных взаимодействий, присущий чистому растворителю, отсутствуют тепловой и объемный эффекты смешивания растворов. Более типичны растворы, в которых с ростом концентрации растворенного вещества наблюдаются отклонения от линейной зависимости $p_1 = p_1^0 x_1$.

Температура кипения и замерзания (кристаллизации) растворов

Кипение жидкости происходит, если давление её паров становится равным внешнему давлению. **Температура кипения** – это температура, при которой давление насыщенного пара жидкости равно внешнему давлению. При внесении в жидкость растворенного вещества давление насыщенного пара понижается, и тогда для восстановления равновесия жидкость – пар требуется повышение температуры. Температура кипения раствора всегда выше, чем температура кипения растворителя.

Температура кристаллизации – это такая температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению пара над твердым состоянием, поэтому с понижением давления насыщенного пара над раствором

связано и понижение температуры его кристаллизации, по сравнению с температурой кристаллизации растворителя (рис. 24).

$$T_{\text{кип р-ра}} > T_{\text{кип р-ля}};$$

$$T_{\text{крист. р-ра}} < T_{\text{крист. р-ля}}.$$

Второй закон Рауля: повышение температуры кипения раствора (понижение температуры кристаллизации) неэлектролита пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{кип}} = k_{\text{эб}} C_m, \quad [C_m] = \text{моль/кг р-ля},$$

где $k_{\text{эб}}$ – эбуллиоскопическая постоянная, $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип р-ра}} - T_{\text{кип р-ля}}$.

$$\Delta T_{\text{крист}} = k_{\text{кр}} C_m,$$

где $k_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная;

$$\Delta T_{\text{крист}} = T_{\text{крист р-ля}} - T_{\text{крист р-ра}}$$

$k_{\text{эб}}, k_{\text{кр}}$ – зависят от природы растворителя.

Физический смысл:

$$\text{если } C_m = 1 \text{ моль/кг р-ля, } \Delta T_{\text{крист}} = k_{\text{кр}},$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = k_{\text{эб}}.$$

Метод определения понижения температур кристаллизации растворов называется **криоскопией**, а метод определения повышения температур кипения растворов – **эбулиоскопией**.

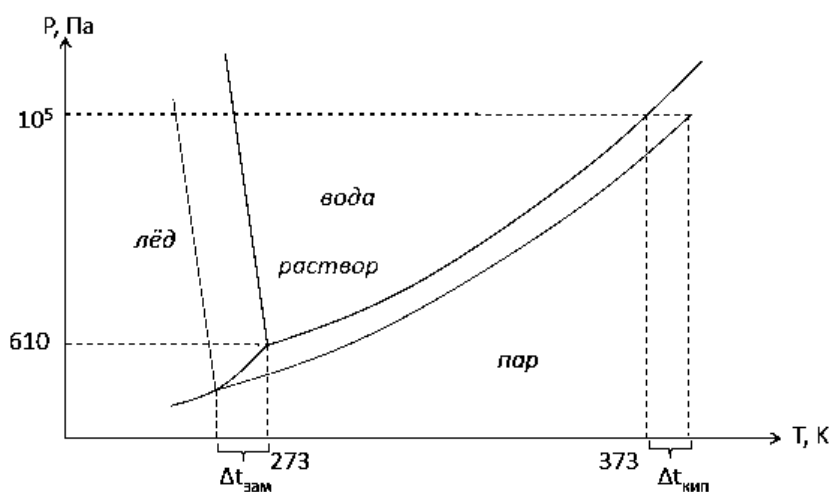


Рис. 24. Давление пара воды и раствора

Осмотическое давление

Представим себе, что в сосуд 1 с чистым растворителем (рис. 25) опущен цилиндр 2 с раствором. Нижняя половина цилиндра проницаема для растворителя, но не пропускает частицы растворенного вещества. (В цилиндре помещается поршень). Таким образом, имеется неравновесная система: молярная доля растворителя в сосуде 1 $x=1$, в растворе $x < 1$. Поэтому в системе начнется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций. Молекулы растворителя переходят в цилиндр с раствором. Процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется **осмосом**.



Рис. 25. Схема возникновения осмоса

В результате *осмоса* объем жидкости в цилиндре увеличивается. Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы *осмос* прекратился называется *осмотическим давлением*. **Осмотическое давление определяется законом Вант-Гоффа:**

$$\pi_{\text{осм}} V = nRT,$$

$$\pi_{\text{осм}} = (nRT)/V = cRT,$$

где $c=n/V$ – молярная концентрация раствора, моль/л.

По форме уравнение совпадает с уравнением состояния идеальных газов.

Осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое создало бы растворенное вещество, если бы оно находилось в состоянии идеального газа, занимая объем раствора при той же температуре.

Определение молекулярной массы растворенного вещества.

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{g_2 / M_2}{g_1 / M_1 + g_2 / M_2}$$

где g – масса; M – молекулярная масса; индексы 1 и 2 – относятся к растворителю и к растворенному веществу.

$$M_2 = g_2 RT,$$

$$M = \frac{k_{кр} b 1000}{B \Delta T_{зам}} = \frac{k_{зв} b 1000}{B \Delta T_{кип}}$$

где b – масса растворенного вещества, B – масса растворителя

Все приведенные выше законы, как уже подчеркивалось, справедливы только для разбавленных растворов неэлектролитов.

Если растворы характеризуются одинаковыми осмотическими давлениями, то по Вант-Гоффу такие растворы называются *изотоническими*. Независимо от природы растворенного вещества, изотоничность является следствием одинакового числа частиц в растворе.

11. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ

Электролиты – вещества, которые при растворении подвергаются диссоциации на ионы. В результате раствор приобретает способность проводить электрический ток, т.к. в нем появляются подвижные носители

электрического заряда. Например, при растворении в воде уксусная кислота диссоциирует на ион водорода и ацетат-ион:



Теория электролитической диссоциации

Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов (даже бесконечно разбавленных), которые проводят электрический ток – растворов электролитов. Обобщая экспериментальные данные, Я. Г. Вант-Гофф пришел к выводу, что растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные. Для учета этих отклонений Вант-Гофф внес в уравнение для растворов электролитов поправку на неидеальность – **изотонический коэффициент i** , которая равна отношению реально наблюдаемой (оп.) величины того или иного свойства к рассчитанной (теор.) при условии идеальности раствора:

$$\pi = icRT.$$

Если растворы характеризуются одинаковыми осмотическими давлениями, то по Вант-Гоффу **такие растворы называются изотоническими**. Независимо от природы растворенного вещества, изотоничность является следствием одинакового числа частиц в растворе.

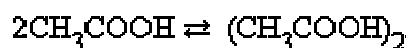
Аналогичная поправка вносится в законы Рауля, и изотонический коэффициент определяется следующим образом:

$$\frac{\pi_{(\text{осм})\text{оп}}}{\pi_{(\text{осм})\text{теор}}} = \frac{\Delta P_{(\text{н.п.})\text{оп}}}{\Delta P_{(\text{н.п.})\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{(\text{кип.})\text{оп}}}{\Delta t_{(\text{кип.})\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{(\text{крис.})\text{оп}}}{\Delta t_{(\text{крис.})\text{теор}}} = i$$

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, причем с разбавлением раствора i возрастает до некоторого целочисленного значения:

$$i = \frac{\text{Общее число частиц растворенного вещества}}{\text{Число молекул растворенного вещества}}$$

В бензольном растворе уксусной кислоты $i < 1$, ибо в этом растворе число частиц меньше числа молекул, в результате реакции ассоциации в соответствии с уравнением



Если же в растворе преобладает не ассоциативный, а диссоциативный или ионизационный механизмы взаимодействия, то $i > 1$. Так, в водном растворе уксусная кислота диссоциирует, и число частиц становится больше числа молекул.



Это отклонение может быть вызвано как взаимодействием частиц в растворе, так и распадом растворенного вещества на ионы. Для многих растворов $i > 1$, что является прямым доказательством электролитической диссоциации. Следовательно, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате частичного или полного распада на ионы.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С. Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся на следующих постулатах:

Электролитическая диссоциация – это распад молекул электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя.

- 1) электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют;
- 2) диссоциация является обратимым равновесным процессом;
- 3) силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы (т.е. растворы являются идеальными).

Необходимым условием, определяющим возможность процесса электролитической диссоциации, является наличие в растворяемом веществе ионных или полярных связей, а также достаточная полярность самого растворителя. Количественная оценка процесса электролитической диссоциации дается следующими величинами: степенью диссоциации α и константой диссоциации K .

α

Так, если $C=0,1$ моль/л, а концентрация диссоциированной части вещества $C_d=0,001$ моль/л, то для растворенного вещества $\alpha =0,001/0,1=0,01$ или $\alpha =1\%$. Степень электролитической диссоциации зависит как от природы растворенного вещества, так и от концентрации раствора, увеличиваясь с его разбавлением.

Степень диссоциации (α) зависит от природы электролита и растворителя, температуры, концентрации, наличия посторонних веществ.

По степени диссоциации водные растворы электролитов условно делят ($c= 0,1$ моль/л, $T = 273\text{ }^{\circ}\text{C}$):

- 1) $\alpha > 50\%$ – сильный электролит;
- 2) $3\% < \alpha < 50\%$ – электролит средней силы;
- 3) $\alpha < 3\%$ – слабый электролит.

Сильные электролиты диссоциируют практически полностью. К сильным электролитам относятся:

- 1) сильные кислоты: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , HClO_3 , HClO_4 ;
- 2) сильные основания: гидроксиды: KOH ,
- 3) хорошо растворимые соли: NaCl , KBr , NH_4NO_3 и др.

Для слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. К слабым электролитам относятся плохо растворимые соли (см. таблицу растворимости), вода и большинство органических кислот (например, уксусная CH_3COOH , муравьиная

HCOOH), а также неорганические соединения: H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , HClO , HCN , NH_4OH и др.

Растворы слабых электролитов плохо проводят или почти не проводят электрический ток.

Константа равновесия для процесса диссоциации называется **константой диссоциации** (K). В общем случае для электролита, диссоциирующего на два иона:



$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Для приведенного выше процесса диссоциации уксусной кислоты:

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

Если обозначить концентрацию электролита , распадающегося на два иона, через C , то

$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = \alpha C; \quad [\text{AB}] = C(1-\alpha);$$

$$K = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Это уравнение соответствует **закону разбавления Оствальда**. Если электролит слабый и диссоциация очень мала ($\alpha \ll 1$), то закон разбавления Оствальда упрощается:

$$K = \alpha^2 C;$$

Таким образом, степень диссоциации возрастает с разбавлением раствора.

Изотонический коэффициент i показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате частичного или полного распада электролита на ионы и связан со степенью диссоциации:

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad \text{или} \quad \alpha = (i - 1)/(v - 1),$$

где ν - число ионов, на которые диссоциирует молекула данного электролита.

Если $\alpha = 0$ (неэлектролит), то $i = 1$; если $\alpha = 1$ (электролит), то $i = \nu$.

В случае реальных электролитов $0 < \alpha < 1$; $1 < i < \nu$.

Многоосновные кислоты, а также основания многовалентных металлов диссоциируют ступенчато. Например:



Первое равновесие – диссоциация по первой ступени – характеризуется константой:

$$K_I = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

Для диссоциации по второй ступени:

$$K_{II} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

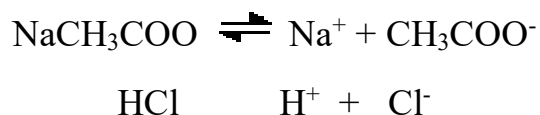
В случае угольной кислоты константы диссоциации имеют следующие значения: $K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$. Для ступенчатой диссоциации всегда $K_I > K_{II} > K_{III} > \dots$, т.к. энергия, которую необходимо затратить для отрыва иона, минимальна при отрыве его от нейтральной молекулы.

Чем выше степень окисления элемента и меньше его радиус, тем вероятнее диссоциация гидроксида по кислотному типу и наоборот.

Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабых электролитов

Введение в раствор слабого электролита одноименных ионов приводит к уменьшению диссоциации электролита.





Ионное равновесие, как и любое другое, смещается при изменении концентрации одного из ионов. Например, если в раствор уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению



ввести какую-либо соль этой кислоты и тем самым увеличить концентрацию ионов CH_3COO^- , то в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие смещается влево. Отсюда следует, что введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т.е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) уменьшает степень диссоциации этого электролита.

Растворы сильных электролитов

Поведение сильных электролитов в растворе резко отличается от поведения слабых электролитов. Принципиальное отличие сильных электролитов от слабых электролитов состоит в том, что равновесие их диссоциации практически полностью смещено в сторону образования ионов, поэтому $K_{\text{дис}}$ — оказывается величиной неопределенной и, строго говоря, закон действующих масс к ним не применим. В то же время, экспериментально определяемая степень диссоциации сильных электролитов в реальных растворах меньше 100 %. Это обусловлено взаимодействием ионов в растворе благодаря наличию значительных электростатических сил. Взаимодействие усиливается с ростом концентрации, т.е. с уменьшением расстояния между ионами. При этом ионы сольватируются, что также отражается на их свойствах и свойствах растворителя. Вследствие этого активность ионов уменьшается, и все свойства растворов, зависящие от концентрации ионов, проявляются так,

как если бы их концентрация была меньше, чем при полной диссоциации электролита. Поэтому определяемая обычными методами степень диссоциации сильных электролитов является *кажущейся*.

Закон действующих масс становится справедливым для растворов любых концентраций при подстановке в него вместо аналитической (измеряемой) концентрации эффективной концентрации – активности, которая отражает суммарно все эффекты взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя.

Под **активностью иона** в растворе понимают ту его эффективную концентрацию, согласно которой он участвует в химических реакциях. Активность связана с аналитической концентрацией уравнением, моль/л:

$$a_i = \gamma_i c_i,$$

где γ_i – коэффициент активности иона; c_i – аналитическая концентрация иона, моль/л.

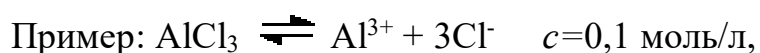
Коэффициент активности – это мера электростатического взаимодействия данного иона с окружающей средой. Для предельно разбавленных растворов, в которых практически отсутствуют силы взаимодействия ионов из-за отдаленности друг от друга, $a = c$, т. е. $\gamma = 1$.

Ионная сила раствора

Ионная сила – это мера электростатического взаимодействия между всеми ионами в растворе.

Ионная сила раствора определяется как полусумма произведений концентраций (c) всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = 1/2(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2) = 1/2 \sum_i c_i z_i^2.$$



$$I = 1/2 \cdot (0,1 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,1 \cdot 1^2) = 0,6.$$

Взаимосвязь между коэффициентом активности и ионной силой раствора

1. Чем более разбавлен раствор, тем ближе коэффициент активности к 1 и тем меньше различие между активностью и концентрацией.

2. При одинаковой ионной силе коэффициент активности уменьшается с ростом заряда иона.

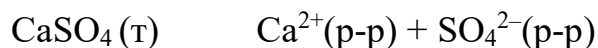
Для разбавленных растворов сильных электролитов при 25 °С применим предельный закон Дебая – Хюккеля ($I < 0,01$) :

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad \text{и} \quad \lg \gamma = -A z^2 \sqrt{I},$$

$$A = 1,82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}; \text{ для воды при } 25^\circ \text{ C } A = 0,51.$$

Произведение растворимости, его взаимосвязь с растворимостью. Условия образования и растворения осадка

Растворение твердых электролитов прекращается, когда образуется насыщенный раствор, в котором устанавливается гетерогенное равновесие между твердой фазой и перешедшими в раствор ионами. Например:



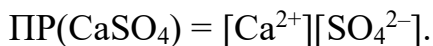
Насыщенным называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с твердой фазой.

В выражение константы этого гетерогенного равновесия не входит концентрация твердой фазы (см. особенности закона действия масс для гетерогенных процессов):

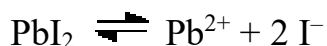
$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}].$$

В насыщенном растворе твердого электролита произведение концентраций его ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов есть

величина постоянная при данной температуре. Она называется *произведением растворимости* или константой растворимости.



Если молекула электролита содержит несколько одинаковых ионов, то концентрации этих ионов, согласно закону действия масс, должны быть возведены в соответствующие степени. Например:



$$\text{ПР}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2.$$

Зная произведения растворимости, можно решать вопросы, связанные с *образованием или растворением осадков* при химических реакциях. Например, пусть диссоциация соли АВ происходит на два иона:



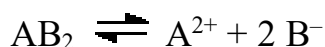
Обозначив растворимость через s моль/л, получим

$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = s, \text{ ПР} = [\text{A}^+][\text{B}^-] = s^2.$$

На практике чаще возникает обратная задача определения растворимости. Для соли, диссоциирующей на два иона,

$$s = \sqrt{\text{ПР}}.$$

Значения ПР можно найти в химических справочниках. Например, $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $\text{ПР}(\text{AgBr}) = 6 \cdot 10^{-13}$, $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $\text{ПР}(\text{HgS}) = 10^{-52}$. Если соль имеет общую формулу AB_2 , то она диссоциирует по уравнению:



В этом случае $[\text{A}^{2+}] = s$, $[\text{B}^-] = 2s$, $\text{ПР} = [\text{A}^{2+}][\text{B}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$,

$$s = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}.$$

Стандартное изменение энергии Гиббса связано с термодинамической константой равновесия соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln K_s.$$

Чтобы перейти от K_s к ПР необходимо учесть коэффициенты активности ионов:

$$ПР_{K_{mAn}} = \overline{\gamma_{K^{m+}}^{m+}}$$

Если ионная сила раствора $I \rightarrow 0$, то $ПР \cong K_s$. Это обычно выполняется, если насыщенный раствор малорастворимого электролита не содержит посторонних ионов (другого сильного электролита).

Если фактическое произведение концентраций (ПС) ионов в некотором растворе превышает значение произведения растворимости, т.е. $ПС > ПР$, то раствор является пересыщенным, и из него выпадает осадок $\Delta G > 0$. Условие растворения осадка (ненасыщенности раствора): $ПС < ПР$. Оба процесса идут с одинаковой скоростью, и система приходит в состояние равновесия при $ПС = ПР$ (насыщенный раствор) и $\Delta G = 0$.

Термодинамическая константа равновесия K_s – величина постоянная (при данной постоянной температуре); при добавлении небольшого количества любого сильного электролита увеличивается ионная сила раствора, уменьшаются коэффициенты активности ионов, увеличивается ПР, т. е. увеличивается растворимость малорастворимого электролита. Такое влияние другого электролита называется *солевым эффектом*.

Ионное произведение воды. рН и рОН растворов.

Способы измерения рН. Индикаторы

Чистая вода обладает незначительной электрической проводимостью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:



Такой процесс называется автопротолизом (самодиссоциацией). По величине электропроводности чистой воды можно вычислить концентрации ионов H^+ и OH^- . При 25 °С они равны 10^{-7} моль/л.

Выражение для константы диссоциации воды имеет вид:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]},$$

откуда $[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_w$.

В воде и разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать постоянной: $[H_2O] = 55,5$ моль/л, поэтому K_w – константа. Выражение, полученное для K_w , показывает, что в воде и разбавленных водных растворах при постоянной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Она называется ионным произведением воды. При 25 °C $K_w = 10^{-14}$.

В кислых растворах больше концентрация ионов водорода, в щелочных – концентрация ионов OH^- . Однако произведение этих *молярных* концентраций всегда остается постоянным. Если, например, к чистой воде добавить столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до 10^{-3} моль/л, то концентрация гидроксид-ионов станет равной 10^{-11} моль/л. Следовательно, если известна величина $[H^+]$, то однозначно определяется величина $[OH^-]$. Поэтому степень кислотности или щелочности раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов водорода:

нейтральный раствор	$[H^+] = 10^{-7}$ моль/л;
кислый раствор	$[H^+] > 10^{-7}$ моль/л;
щелочной раствор	$[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Наиболее часто используют не концентрацию $[H^+]$, а ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Эта величина называется **водородным показателем**. Например, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $pH = 5$; если $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л, то $pH = 9$. Отсюда следует, что в нейтральном растворе $pH = 7$, в кислом растворе $pH < 7$, в щелочном растворе $pH > 7$. Иногда пользуются значением гидроксидного показателя $pOH = -\lg [OH^-]$. При 25 °C выполняется равенство: $pH + pOH = 14$.

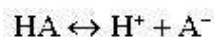
Для многих процессов величина pH очень важна (для жизнедеятельности растений и животных – pH крови, почвенного раствора). Свойства природных вод, в частности их коррозионная активность, сильно зависят от pH. Для определения pH растворов пользуются приборами, которые называются pH-метрами. Для оценки pH растворов используют индикаторы – вещества, которые изменяют свой цвет в зависимости от кислотности среды. Это органические кислоты или основания, имеющие различную окраску в диссоциированной и молекулярной форме.

Лакмус: нейтральная форма (фиолет.) → кислая (красный) → щелочная (синий).

Фенолфталеин: нейтральная форма, кислая (бесцветный) → щелочная (малиновый).

Буферные растворы

Если к раствору соли добавить небольшое количество кислоты или щелочи, то произойдет сильное изменение pH раствора. В технологических процессах, однако, встречается необходимость проведения реакции в растворах при постоянстве pH, причем добавление достаточных количеств кислоты или щелочи не должно влиять на pH раствора. Растворы, добавление к которым значительных количеств кислоты или щелочи не влияет на их pH, называются **буферными**. Буферные растворы состоят из *слабой кислоты и ее соли*, либо из *слабого основания и его соли*:



Если к раствору слабой кислоты HA прибавлять малыми порциями ее соль KA, то pH раствора будет меняться. Добавление соли подавляет диссоциацию кислоты, так что с очень хорошим приближением можно принять, что в случае смеси слабой кислоты с ее солью равновесная концентрация кислоты будет равна ее исходной концентрации, а концентрация аниона A⁻ будет равна концентрации соли KA. Тогда уравнение

$$K_{\text{дНА}} = [\text{H}^+] \frac{[\text{A}^-]}{[\text{НА}]}$$

преобразуется к виду:

$$K_{\text{дНА}} = [\text{H}^+] \frac{[\text{КА}]}{[\text{НА}]},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{дНА}} + \lg \frac{[\text{КА}]}{[\text{НА}]}$$

Аналогичным образом выводится уравнение для вычисления концентрации гидроксид-ионов в смеси слабого основания и его соли ВА:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{дВОН}} \frac{[\text{ВОН}]}{[\text{ВА}]},$$

откуда следует, что

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{дВОН}} + \lg \frac{[\text{ВА}]}{[\text{ВОН}]}$$

Анализ данных уравнений показывает, что при добавлении достаточных количеств кислоты или щелочи к растворам, представляющим собой смеси слабых кислот или оснований с их солями, pH растворов меняется незначительно. Это объясняется тем, что при заданных значениях $\text{p}K_{\text{дНА}}$ или $\text{p}K_{\text{дВОН}}$ кислотность растворов зависит только от соотношения концентраций кислоты и соли или основания и соли. Такие растворы называют *буферными*.

Буферные растворы играют жизненно важную роль, поддерживая постоянство pH во многих биохимических процессах, протекающих в живых организмах. Компонентами таких растворов являются фосфаты, карбонаты, белки.

12. РЕАКЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Среди разнообразных химических реакций можно выделить два типа, существенно отличающихся друг от друга. К первому типу реакций относятся те, в ходе которых *степень окисления элементов, входящих в соединение, не изменяется. Образование новых молекул в таких реакциях происходит лишь в результате перегруппировки атомов или ионов.* И реакции, в ходе которых степень окисления у атомов или ионов изменяется.

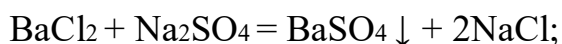
При взаимодействии растворов электролитов могут протекать реакции, не связанные с изменением зарядов ионов. Они называются реакциями *ионного обмена* или просто *обменными*.

Направление их определяет возможность образования малорастворимых, слабодиссоциирующих ионов или молекул, а также газообразных веществ, удаляемых из сферы реакции по мере ее протекания. Суть такого процесса отражают *сокращенные ионные уравнения*, в которых нерастворимые в воде соединения (оксиды, кислоты, основания, соли) записываются в молекулярном виде. Сильные хорошо растворимые электролиты в ионных уравнениях записывают в виде ионов; слабые электролиты, неэлектролиты, труднорастворимые электролиты – в виде молекул. Сумма зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме зарядов в правой части.

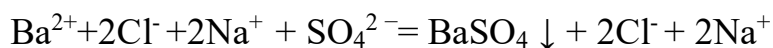
Рассмотрим четыре типичных варианта. Реакции практически необратимы, если:

– *образуется осадок* (\downarrow), например:

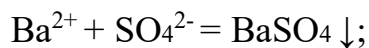
молекулярное уравнение:



ионно-молекулярное уравнение:

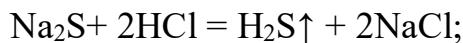


сокращенная форма ионно-молекулярного уравнения:

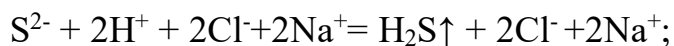


- выделяются газообразные вещества (\uparrow), например:

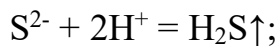
молекулярное уравнение:



ионно-молекулярное уравнение:

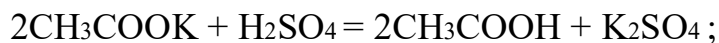


сокращенная форма ионно-молекулярного уравнения:

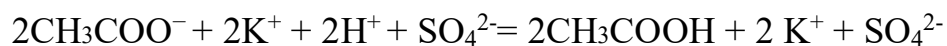


- образуется слабый электролит, например:

молекулярное уравнение:



ионно-молекулярное уравнение:

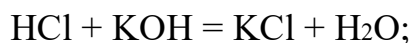


сокращенная форма ионно-молекулярного уравнения:



К этому типу относится и реакция нейтрализации, в результате которой образуется слабый электролит – вода:

молекулярное уравнение:

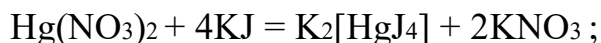


ионно-молекулярное уравнение:

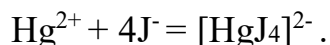


– образуются комплексные соединения, например:

молекулярное уравнение:



сокращенная форма ионно-молекулярного уравнения:



Во всех остальных случаях реакции обмена **обратимы**.

Ионное равновесие, как и любое другое, смещается при изменении концентрации одного из ионов. Например, если в раствор уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению:

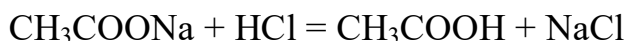


ввести какую-либо соль этой кислоты и тем самым увеличить концентрацию ионов CH_3COO^- , то в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие смещается влево. Отсюда следует, что введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т.е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) уменьшает степень диссоциации этого электролита.

Аналогично нарушается равновесие в случае малорастворимого электролита (соли).

В растворах протекают необратимые реакции с выделением газа, образованием малорастворимого вещества, осадка или слабо диссоциированных соединений. То есть ионные реакции протекают в растворах в соответствии с правилом Бертолле:

Реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых веществ, т. е. в сторону большего связывания ионов. Из этого, в частности, следует, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей:



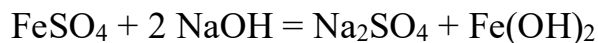
Суть этой реакции более точно отражается ионно-молекулярным уравнением, где формулы *слабых электролитов* записаны в виде молекул, а *сильных* – в виде ионов:



или в сокращенном виде.



Аналогично протекают реакции между сильными основаниями и солями слабых оснований. Например:

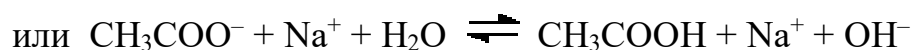
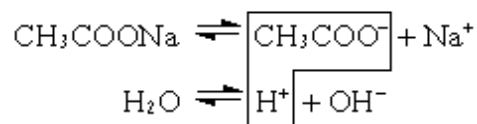


Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза

Химическая реакция обменного характера растворяемого вещества с растворителем называется **сольволизом**. Если растворителем является вода, то процесс – **гидролиз** (частный случай сольволиза).

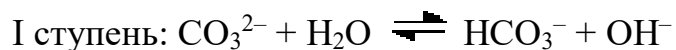
Суть *гидролиза солей* заключается в том, что происходит смещение равновесия диссоциации воды вследствие связывания одного из ее ионов с образованием малодиссоциированного или труднорастворимого продукта. Гидролиз идет по-разному в зависимости от силы кислоты и основания, образовавших соль. Рассмотрим различные случаи.

1. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием (CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3). Гидролиз по аниону.



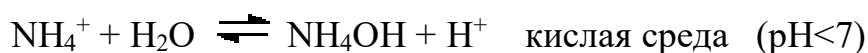
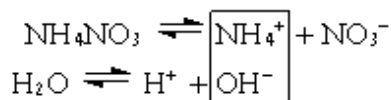
Так как уксусная кислота слабо диссоциирует, ацетат-ион связывает ион H^+ , и равновесие диссоциации воды смещается вправо согласно принципу Ле Шателье. В растворе накапливаются ионы OH^- ($\text{pH} > 7$).

Если соль образована *многоосновой кислотой*, то гидролиз идет ступенчато. Например, гидролиз карбоната:



Практическое значение обычно имеет только процесс, идущий по первой ступени, которым, как правило, и ограничиваются при оценке гидролиза солей. Равновесие гидролиза по второй ступени значительно смещено влево по сравнению с равновесием первой ступени, поскольку на первой ступени образуется более слабый электролит (HCO_3^-), чем на второй (H_2CO_3).

2. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием (NH_4NO_3 , AlCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Гидролиз по катиону.

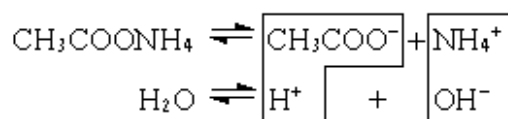


В случае многозарядного катиона гидролиз протекает ступенчато, например:



При этом концентрация ионов водорода и pH среды в растворе также определяются главным образом первой ступенью гидролиза.

3. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Гидролиз по катиону и аниону.



$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ среда близка к нейтральной.

В этом случае образуются два малодиссоциированных соединения, и pH раствора зависит от относительной силы кислоты и основания.

Если продукты гидролиза могут удаляться из раствора, то гидролиз протекает до конца. Например:

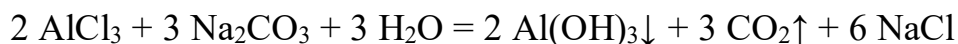


4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, т.к. единственным малодиссоциирующим соединением является H_2O .

Взаимное усиление гидролиза. Допустим, что в разных сосудах установились равновесия:



Обе соли гидролизуются незначительно, но если растворы смешать, то происходит связывание ионов H^+ и OH^- . В соответствии с принципом Ле-Шателье оба равновесия смещаются вправо, и гидролиз протекает полностью:



Этот процесс называется *взаимным усилением гидролиза*.

Для **количественной характеристики процесса гидролиза** используют:

- степень гидролиза - $\alpha_{\text{гидр}}$;
- константу гидролиза - $K_{\text{гидр}}$.

Степень гидролиза — это отношение числа молекул, участвующих в гидролизе к общему числу растворенных молекул, %:

$$\alpha_{\text{гидр}} = (N'/N) \cdot 100$$

Степень гидролиза зависит от концентрации соли. С ростом разбавления и температуры степень гидролиза увеличивается.

Константа гидролиза



$$K_{\text{гидр}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} K_W}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}^+}} = \frac{K_W}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

В случае гидролиза по аниону: $K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_a}$.

В случае гидролиза по катиону: $K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_b}$,

где K_a – константа диссоциации кислоты; K_b – константа диссоциации основания.

В случае гидролиза по аниону и катиону:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_b \times K_a}.$$

Связь константы гидролиза $K_{\text{гидр}}$ со степенью гидролиза:

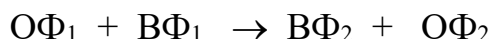
$$K_{\text{гидр}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \text{ если } \alpha \ll 1, \text{ то } K_{\text{гидр}} = \alpha^2 c.$$

Окислительно-восстановительные процессы

Окислительно-восстановительными называют процессы, которые, в отличие от реакций обмена, сопровождаются смещением электронов от одних свободных или связанных атомов к другим. Поскольку в таких случаях имеет значение не степень смещения, а только число смещенных электронов, то принято условно считать смещение всегда полным и говорить об отдаче или смещении электронов.

Если атом или ион элемента отдает или принимает электроны, то в первом случае степень окисления элемента повышается, и он переходит в окисленную форму (ОФ), а во втором – понижается, и элемент переходит в восстановленную форму (ВФ). Обе формы составляют сопряженную окислительно-восстановительную пару. В каждой окислительно-

восстановительной реакции участвуют две сопряженные пары. Одна из них соответствует переходу окислителя, принимающего электроны, в его восстановленную форму ($\text{ОФ}_1 \rightarrow \text{ВФ}_1$), а другая – переходу восстановителя, отдающего электроны, в его окисленную форму ($\text{ВФ}_2 \rightarrow \text{ОФ}_2$), например:



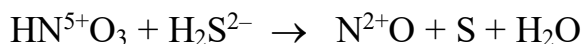
(здесь Cl_2 – окислитель, I^- – восстановитель)

Таким образом, одна и та же реакция всегда является одновременно процессом окисления восстановителя и процессом восстановления окислителя.

Коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций могут быть найдены двумя методами – электронного баланса и электронно-ионного баланса.

В первом случае число принятых или отданных электронов определяется по разности степеней окисления элементов в исходном и конечном состояниях.

Пример:

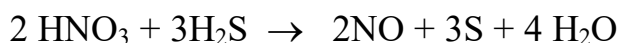


В этой реакции степень окисления меняют два элемента: азот и сера.

Уравнения электронного баланса:



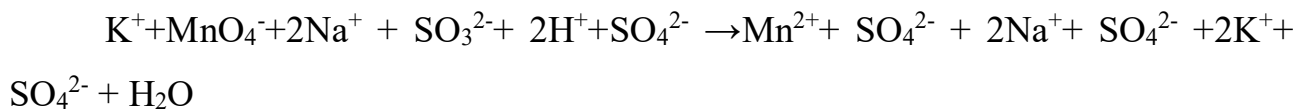
Справа от вертикальной черты ставятся коэффициенты, уравнивающие число принятых и отданных электронов. Найденные коэффициенты переносятся в уравнение реакции:



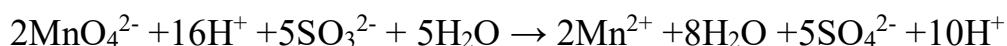
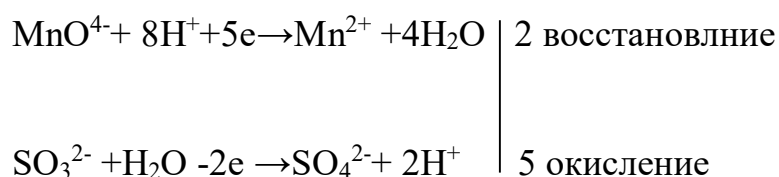
Уравнения электронного баланса формальны и не дают представления о характере частиц, реально существующих и взаимодействующих в растворах.

Этого недостатка лишен *метод электронно-ионного баланса*, который называется также методом полуреакций. В этом случае во внимание принимаются не отдельные атомы, а частицы, в состав которых они входят:

- в кислой среде:



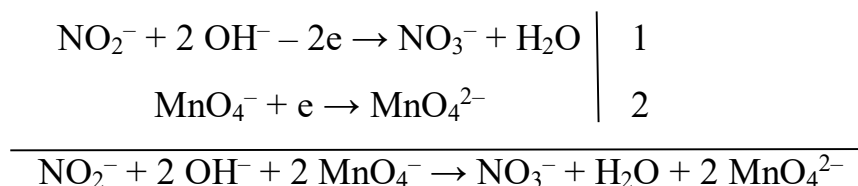
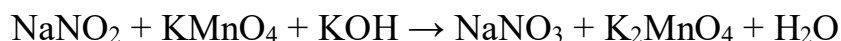
Вначале уравнивается баланс частиц. При этом в кислой среде для уравнивания используются ионы водорода, добавляемые к окисленной форме, и молекулы воды, добавляемые к восстановленной форме. Затем уравнивается баланс зарядов, и справа от черты указываются коэффициенты, уравнивающие количество отданных и принятых электронов. После этого внизу записывается суммарное уравнение с учетом коэффициентов:



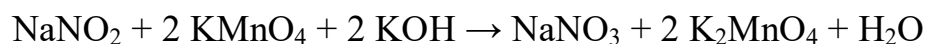
В суммарном уравнении исключается равное число одинаковых частиц, находящихся как в левой, так и в правой части равенства. Таким образом получается *ионно-молекулярное уравнение* реакции, от которого легко перейти к молекулярному.



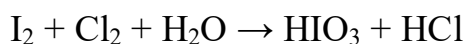
В **щелочной** среде баланс частиц уравнивается ионами OH^- , добавляемыми к восстановленной форме, и молекулами воды, добавляемыми к окисленной форме. Например:



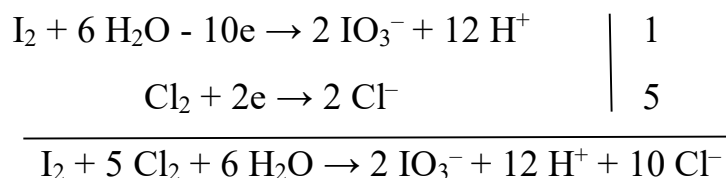
Получили сокращенное ионно-молекулярное уравнение. Добавив к нему ионы Na^+ и K^+ , получим аналогичное уравнение в полной форме, а также молекулярное уравнение:



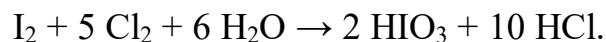
В **нейтральной** среде баланс частиц уравнивается путем добавления молекул воды в левую часть полуреакций, а в правую часть добавляются ионы H^+ или OH^- :



Исходные вещества не являются кислотами или основаниями, поэтому в начальный период протекания реакции среда в растворе близка к нейтральной. Уравнения полуреакций:



Уравнение реакции в молекулярной форме:



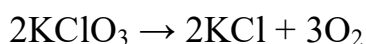
Важнейшие окислители и восстановители. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Пределы окисления и восстановления элемента выражаются максимальным и минимальным значениями степеней окисления. В этих крайних состояниях, определяемых положением в таблице Менделеева, элемент имеет возможность проявить только одну функцию – окислителя или восстановителя. Соответственно и вещества, содержащие элементы в этих степенях окисления, являются только окислителями (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) или только восстановителями (NH_3 , H_2S , галогеноводороды, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.). Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями (HClO , H_2O_2 , H_2SO_3 и др.).

Окислительно-восстановительные реакции разделяются на три основных типа: *межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.*

К первому типу относятся процессы, в которых атомы элемента-окислителя и элемента-восстановителя входят в состав разных молекул.

Внутримолекулярными называются реакции, в которых окислитель и восстановитель в виде атомов разных элементов находятся в составе одной и той же молекулы. Например, термическое разложение хлората калия по уравнению:

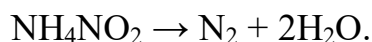


Реакциями диспропорционирования называют процессы, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент в одной и той же степени окисления, которая в реакции одновременно как снижается, так и повышается, например:



Возможны также реакции обратного диспропорционирования. К ним относятся внутримолекулярные процессы, в которых окислителем и

восстановителем является один и тот же элемент, но в виде атомов, находящихся в разной степени окисления и выравнивающих ее в результате реакции, например:

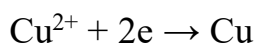
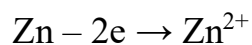


Гальванические элементы. Направление окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

Сущность этой реакции вытеснения сводится к восстановлению одним металлом иона второго. Например, в ряду металлов Zn, Fe, Cu, Ag каждый предыдущий вытесняет последующий из его солей, тогда как обратное вытеснение не наблюдается.

Процесс взаимодействия цинка с ионом меди по приведенной выше схеме можно разбить на две полуреакции:



Очевидно, что если бы удалось осуществить передачу электронов не непосредственно, а через металлический проводник, то по нему потек бы от цинка к меди поток электронов, т.е. электрический ток. На рис. 26 показана схема гальванического элемента, т.е. установки, делающей возможной такую передачу электронов по проводу. В гальваническом элементе происходит непосредственное преобразование энергии химической реакции в электрическую энергию.

Сосуд А и соединяющая оба сосуда трубка В заполнены раствором ZnSO_4 , сосуд Б – раствором CuSO_4 . В первый из них опущена цинковая пластинка, во второй – медная. Если соединить обе пластинки проводом, то по нему в указанном стрелкой направлении начнут перемещаться электроны (потечет электрический ток). Трубка В обеспечивает замкнутость цепи, по ней перемещаются ионы SO_4^{2-} . Электрод, на котором происходит процесс

восстановления (на рис. 26 – медный) называется катодом, а электрод, на котором осуществляется окисление (в рассмотренном примере – цинковый) – анодом.

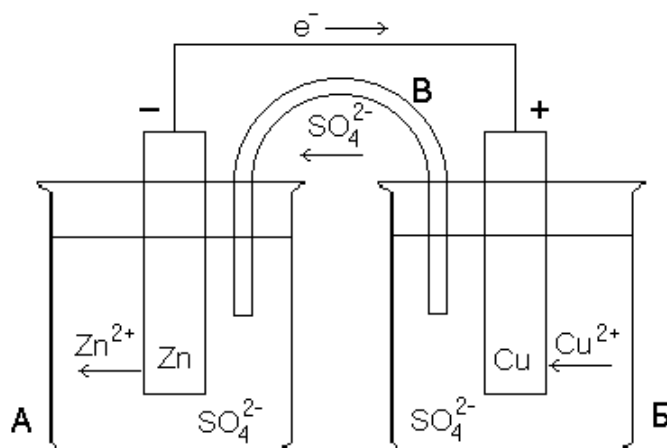


Рис. 26 Конструкция медно-цинкового гальванического элемента
(элемент Даниэля-Якоби)

В данном случае электродные процессы являются гетерогенными, т.к. окисленная и восстановленная формы находятся в разных фазах. В более общем виде гетерогенный электродный процесс можно записать как:



На границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, состоящий из катионов Me^{n+} (в растворе) и электронов (в металле), что приводит к появлению потенциала $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. Его абсолютная величина определению не поддается, однако легко измеряется разность потенциалов катода и анода, которая называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Если в таких устройствах условно считать потенциал какого-то электрода равным нулю, то измерением ЭДС можно получить относительные значения других электродных потенциалов, что важно для сравнительной количественной характеристики электродов.

Условно за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода, который состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью и частично погруженной в раствор кислоты с активной концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л. Электрод омывается газообразным водородом под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атмосфера), что приводит к образованию системы:



Для измерения электродных потенциалов металлов, например меди, составляют гальванический элемент, в котором вторым электродом служит стандартный водородный электрод. В основе работы составленного гальванического элемента лежит реакция



На схеме гальванического элемента границы раздела фаз показывают одной вертикальной чертой, а электроды отделяют друг от друга двумя вертикальными чертами. Анод на схеме указывают слева, а катод – справа:



Катодом в этом случае является медный электрод. ЭДС гальванического элемента, измеренная при концентрации (активности) ионов меди 1 моль/л, равна 0,34 В и может быть выражена как

$$\Delta E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(2\text{H}^+/\text{H}_2).$$

Так как $E(2\text{H}^+/\text{H}_2)$ принят за нуль, то $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \Delta E = 0,34$ В при стандартных условиях. Если медь заменить цинком, то катодом будет водородный электрод. Тогда $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -\Delta E = -0,76$ В.

Электродные потенциалы металлов, измеренные по отношению к водородному электроду при стандартных условиях, т.е. активной концентрации ионов металла в растворе, равной 1 моль/л, и температуре 25°C (298 К), называют *стандартными* и обозначают φ° . Так, $\varphi^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ В, $\varphi^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ В. Ряд металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, называется ***рядом напряжений***. В основных чертах он имеет следующий вид:

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Ниже приведены основные следствия из ряда напряжений:

а) каждый металл вытесняет из солей все другие, расположенные в ряду напряжений правее него;

б) все металлы, расположенные левее водорода, вытесняют его из кислот, расположенные правее – не вытесняют;

в) чем дальше друг от друга стоят два металла, тем большую ЭДС имеет построенный из них гальванический элемент.

Величина электродного потенциала зависит от концентрации ионов металла в растворе его соли $[Me^{n+}]$, их заряда (n) и температуры (T), что выражается *уравнением Нернста*:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

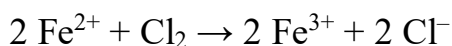
где F – число Фарадея ($F = 96485 \approx 96500$ Кл/моль).

При $T=298$ К можно применять упрощенную форму уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n_e} \lg [M^{n+}].$$

Значения стандартных электродных потенциалов можно найти в справочнике.

Величина ЭДС и изменение энергии Гиббса для химического процесса, лежащего в основе работы гальванического элемента, связаны соотношением $\Delta G = -nFE$, где n – количество электронов, передаваемых от восстановителя к окислителю. Необходимо иметь в виду, что реакцию необязательно проводить в гальваническом элементе. Она может быть проведена, например, в пробирке. Единственным отличием будет то, что полуреакции окисления и восстановления не разделены по электродам, а происходят в одной области пространства. Следовательно, ΔG может вычисляться точно так же, т.е. через ЭДС гипотетического гальванического элемента, найденную из электродных потенциалов полуреакций. В качестве примера рассмотрим реакцию:



Здесь $n=2$, т.к. молекула хлора принимает два электрона (по одному от каждого иона Fe^{2+}). Соотношение $\Delta G = -nFE$ находит применение для определения ΔG окислительно-восстановительных реакций в растворах по измеренной величине ЭДС гальванических элементов, в которых они могут протекать, а также для выяснения возможности работы гальванического элемента на той или иной химической реакции, если для нее изменение энергии Гиббса ΔG известно.

13. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Координационная химия – это раздел неорганической химии изучающий особый класс химических веществ, называемых координационными или комплексными соединениями.

Координационные соединения представляют собой обширный класс химических веществ, количество которых значительно превышает число обычных, "простых" неорганических соединений. Знание строения и свойств координационных соединений, закономерности их образования позволяют ориентироваться в вопросах природы химической связи, теории растворов, стереохимии неорганических веществ. Также велико практическое значение координационных соединений. Так, например, комплексы металлов входят в состав важнейших биологически активных и лекарственных веществ: гемоглобина (комплекс железа), хлорофилла (комплекс магния), инсулина (комплекс цинка), витамина В12 (комплекс кобальта), используются в ряде препаратов, применяемых при лечении онкологических заболеваний (комплексы платины). В органическом синтезе многие координационные соединения являются катализаторами или промежуточными продуктами (соединения ртути в реакции Кучерова, комплекс титана при полимеризации олефинов, соединения меди при окислении углеводов и т.д.). Катализаторы на основе координационных соединений переходных металлов в ряде случаев позволяют работать в значительно более мягких условиях, чем классические

гетерогенные катализаторы. Часто они отличаются более высокой активностью и селективностью. Координационные соединения широко используют в качестве реактивов при качественном и количественном анализе в аналитической химии.

Состав многих химических соединений объясняется с позиций теории валентности, например: H_2O , NH_3 , HF и т.д. Такие соединения можно назвать *простыми* или *соединениями низшего порядка*. Однако образование других соединений, а их большинство, невозможно понять исходя из представлений о валентности. Они как бы составлены из двух или нескольких простых соединений. Они называются *соединениями высшего порядка* или *комплексными, координационными соединениями*. Примеры координационных соединений: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Приведенные эмпирические формулы характеризуют состав комплексных соединений, но ничего не говорят об их строении.

В 1893 г. швейцарский химик Альфред Вернер предложил теорию строения координационных соединений. Эта теория, получившая название *координационной теории*, до сих пор является основной для комплексов определенного вида.

Основные понятия координационной теории

1. Центром любого координационного соединения является *центральный атом* или *комплексобразователь*. Обычно в качестве центрального атома выступает положительный ион металла, чаще всего, переходного металла.

2. Частицы, непосредственно связанные с центральным атомом, называются *лигандами*. Лигандами обычно являются анионы или нейтральные молекулы.

3. Центральный атом может образовывать с лигандами определенное число химических связей. Оно называется *координационным числом* (к.ч.).

Наиболее часто встречающиеся значения координационных чисел, характерных для некоторых комплексообразователей:

к.ч.=6 Co(III), Cr(III), Fe(III), Fe(II), Rh(III), Ir(III), Pt(IV).

к.ч.=4 Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II), Pd(II).

к.ч.=2 Ag(I), Cu(I), Au(I).

4. Число связей, которые данный лиганд может образовывать с центральным атомом, называется его *координационной емкостью* или *дентатностью*.

Существуют лиганды монодентатные (H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- и др), бидентатные ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), тридентатные ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) и т.д.

5. Центральный атом вместе со всеми лигандами образуют *внутреннюю координационную сферу*.

Следует иметь в виду, что при формировании внутренней сферы координационное число центрального атома насыщается, прежде всего, за счет нейтральных лигандов, а если их не хватает, оставшиеся вакансии заполняются анионами. При составлении координационных формул частицы, входящие в состав внутренней сферы, принято заключать в квадратные скобки.

6. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме степени окисления центрального атома и зарядов всех лигандов.

7. В тех случаях, когда заряд внутренней сферы не равен нулю, в соединении имеется *внешняя координационная сфера*, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы.

Классификация координационных соединений

Многочисленные комплексные соединения могут быть классифицированы по различным признакам.

I. По классам химических соединений:

соли: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}((\text{NH}_3)_6)]\text{SO}_4$;

кислоты: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;

основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

II. В зависимости от заряда внутренней сферы:

соединения, в которых заряд внутренней сферы положителен, называют *катионными комплексами*, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$;

если заряд внутренней сферы отрицателен, соединения называются *анионными комплексами*, например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

в тех случаях, когда внутренняя сфера нейтральна, мы имеем дело с *нейтральными комплексами* или *комплексами-неэлектролитами*, например, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

III. В зависимости от природы лигандов:

комплексы типа двойных солей — ацидокомплексы, в которых все лиганды являются анионами (ацидолигандами):

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

молекулярные соединения, в которых все лиганды являются нейтральными молекулами:

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}((\text{NH}_3)_6)]\text{SO}_4$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;

смешанные ацидо-молекулярные соединения, в которых лигандами являются как нейтральные молекулы, так и анионы:

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}((\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)(\text{NO}_3)]$.

Кроме того, по природе лигандов различают комплексы:

— с азотсодержащими лигандами: аммиаком — аммиакаты, органическими аминами — аминаты;

— с кислородсодержащими лигандами: с водой — аквакомплексы, гидроксид-ионами — гидроксокомплексы, спиртами — алкоголяты, эфирами — эфираты;

- с фосфорсодержащими лигандами: органическими фосфинами PR_3 , органическими фосфитами P(OR)_3 ;
- комплексы с ненасыщенными лигандами: оксидом углерода – карбонильные комплексы, этиленом и его производными, ацетиленом и его производными, ароматическими соединениями;
- гидридные комплексы, в которых лигандом является гидрид-ион H^- ;
- внутрикомплексные соединения или хелатные (от англ. *chelate* – клешня), которые образуются с полидентатными лигандами, содержащими как нейтральные, так и отрицательно заряженные электронодонорные группы;
- комплексы с макроциклическими лигандами, в качестве которых используют порфирины, фталоцианины, краун-эфиры и др.

Номенклатура координационных соединений

Применяемая обычно номенклатура основана на рекомендациях Комитета по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC).

В формулах комплексов на первом месте слева стоит символ центрального атома, затем следуют формулы нейтральных и анионных лигандов, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

Название внутренней сферы комплекса составляется в следующем порядке. Прежде всего, указывают ацидолиганды, при этом к их обычным названиям прибавляется суффикс "о" – Cl^- – хлоро, CN^- – циано, NSC^- – тиоцианато, OH^- – гидроксо, SO_4^{2-} – сульфато. Перед названием каждого вида ацидолигандов указывается их количество греческим числительным: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта. После анионных лигандов называют молекулы и их количество. Для нейтральных лигандов в основном сохраняются их обычные названия. Исключения составляют: H_2O – аква, NH_3 – аммин, CO – карбонил, NO – нитрозил.

Поскольку формулы многих лигандов сложны, их обычно заменяют условными обозначениями, наиболее часто встречающиеся приведены ниже.

Формулы и обозначения некоторых органических лигандов

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	этилендиамин	en
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	пиридин	py
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	диметилсульфид	ДМС
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	диметилсульфоксид	ДМСО
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	тиомочевина	Thio
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	диметилформамид	ДМФА
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	трифенилфосфин	Ph_3P

Если название лиганда является сложным или содержит приставки "ди", "три" или "тетра", например, "диметилсульфоксид", "трифенилфосфин", то количество таких лигандов указывается так: 2 – бис, 3 – трис, 4 – тетраakis.

После того как все лиганды названы, называют центральный атом и в скобках римской цифрой его степень окисления.

Порядок составления полного названия координационного соединения имеет некоторые особенности в зависимости от того, является ли комплекс нейтральным, положительно или отрицательно заряженным.

- *Нейтральный комплекс* называется одним словом в именительном падеже, причем степень окисления центрального атома не указывается. Примеры: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ – тригидроксотриаквахром, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ – дихлоробис(трифенилфосфин)платина.

- Полное название *катионного комплекса* начинается с анионов внешней сферы – хлорид, сульфат, нитрат и т.д. Комплексный ион называется одним словом в родительном падеже. Примеры: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ – нитрат гексамминкобальта (III), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ – хлорид дибромотетрамминплатины(IV).

- В названии *анионного комплекса* вначале указывается комплексный анион с суффиксом – "ат", а затем в родительном падеже катионы внешней сферы. Название центрального атома, входящего в состав аниона, может быть как русским, так и латинским. Примеры: $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ – тетрахлоропалладат (II) натрия, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия.

Для некоторых комплексных соединений используются традиционные названия, например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – зеленая соль Магнуса;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровяная соль;

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ – соль Рейнеке.

Устойчивость комплексных соединений в растворе

В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого комплексного соединения, так и растворителя.

Это, во-первых, диссоциация на комплексные и внешнесферные ионы, затем – диссоциация комплексного иона или нейтрального комплекса, сопровождаемая замещением лиганда во внутренней сфере на молекулы растворителя.

Кроме того, комплексы могут участвовать в разнообразных окислительно-восстановительных процессах, если в состав комплексного иона или растворителя входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами.

Комплексные соединения без внешней сферы

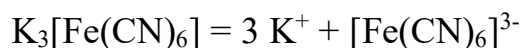
Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относят прежде всего

внутрикомплексные соединения (или хелаты), затем – карбонилы металлов, р-комплексы и некоторые другие.

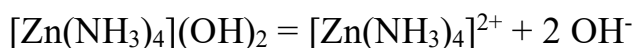
Растворимые комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, ведут себя в растворах как слабые электролиты.

Отщепление ионов внешней сферы

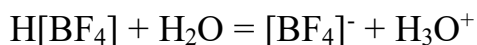
Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Они ведут себя в разбавленных растворах как сильные электролиты: диссоциация протекает моментально и практически нацело. Примеры такого рода:



Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – сильное основание (диссоциация идет нацело, $\text{pH} \gg 7$). Пример соединения этого типа – гидроксид тетраамминцинка (II):

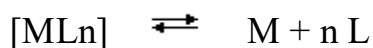


Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода (типа гексафторосиликата водорода или тетрафторобората водорода) в водном растворе нацело подвергаются протолизу. Они являются сильными кислотами:



Обратимая диссоциация комплексов

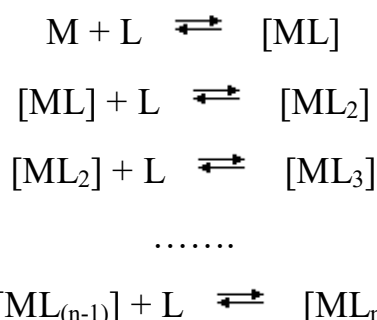
Однако на отщеплении внешнесферных ионов процесс электролитической диссоциации не заканчивается. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются обратимой электролитической диссоциации уже как слабые электролиты по схеме:



Такая диссоциация, разумеется, протекает ступенчато: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим (точнее, происходит реакция замещения лиганда на молекулы растворителя – воды).

Для упрощения записи в качестве примера взят незаряженный комплекс, а продукт диссоциации представлен в негидратированном виде.

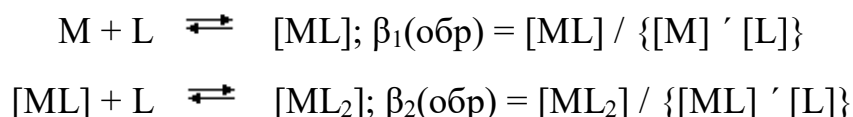
Аналогичным образом происходит и обратный процесс – образование комплекса. Сначала во внутренней сфере появляется один лиганд, затем второй, третий и так далее:



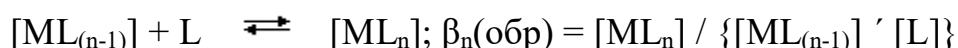
Процесс комплексообразования завершается, когда число присоединившихся моодентатных лигандов L станет равным координационному числу комплексообразователя M. При этом устанавливается динамическое равновесие, поскольку, наряду с образованием комплексов, идет и их диссоциация.

Ступенчатая и полная константы образования

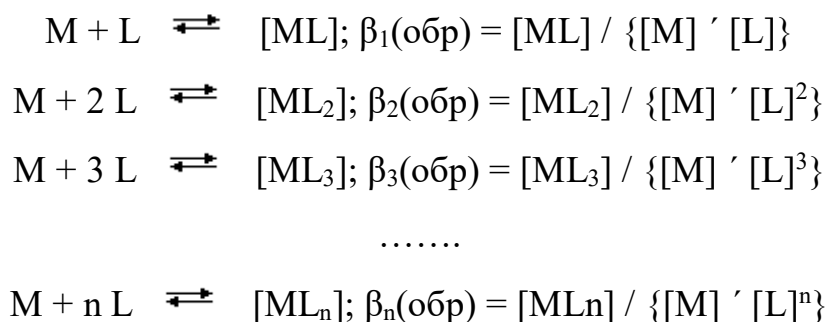
Состояние равновесия реакций комплексообразования можно охарактеризовать ступенчатой константой образования $K_i(\text{обр})$ или $(\beta_i(\text{обр}))$ комплекса, а именно:



Для n-й ступени комплексообразования ступенчатая константа образования K_n равна:

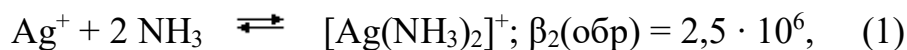


Существует и другой способ описания равновесия при комплексообразовании – с помощью полных (или суммарных) констант образования данного комплекса $\beta_i(\text{обр})$:



Константы образования и прочность комплексов

Полная константа образования комплекса $\beta_n(\text{обр})$ характеризует устойчивость комплексного соединения: чем больше значение $\beta_n(\text{обр})$, тем более устойчив комплекс данного состава. Например, сравнивая константы образования катиона диамминсеребра (I) и дицианоаргентат(I)-иона:



сделаем очевидный вывод о большей прочности второго комплекса – аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, поскольку, судя по большему значению константы образования, равновесие в реакции (2) сильнее сдвинуто вправо, чем в (1).

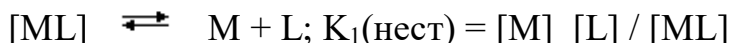
Индекс n у константы образования комплекса равен координационному числу центрального атома в том комплексном соединении, которое оценивается.

Нетрудно заметить, что величина $\beta_n(\text{обр})$ связана со ступенчатыми константами образования $\beta_i(\text{обр})$ соотношением:

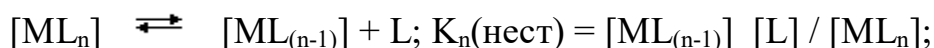
$$\beta_n(\text{обр}) = \beta_1(\text{обр}) \cdot \beta_2(\text{обр}) \cdot \beta_3(\text{обр}) \cdot \dots \cdot \beta_n(\text{обр}).$$

Константы нестойкости

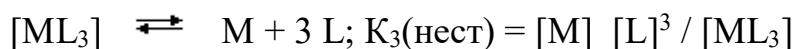
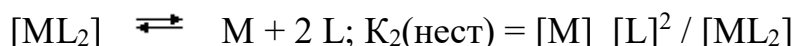
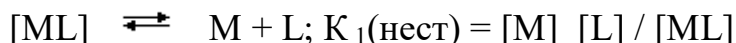
Если вместо равновесия в реакциях образования комплексов рассматривать обратный процесс – реакции диссоциации комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя), то соответствующие константы будут носить название ступенчатых констант нестойкости комплексов:



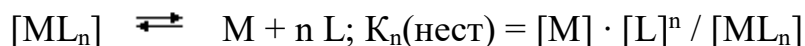
.....



и общих (суммарных) констант нестойкости комплексов:



.....



Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$\beta_n(\text{обр}) = 1 / K_n(\text{нест}); K_n(\text{нест}), = 1 / \beta_n(\text{обр}),$$

поэтому для сравнения прочности комплексов могут использоваться справочные данные как по значениям констант образования, так и констант нестойкости.

Ступенчатое комплексообразование можно проиллюстрировать примером взаимодействия иона Hg^{2+} (как комплексообразователя) с ионами Cl^- (как лигандом):



Чем больше концентрация хлоридных ионов, тем с большим координационным числом образуется комплексное соединение. Как только будет достигнуто максимально возможное для данного комплексообразователя координационное число, образование новых комплексных соединений приостанавливается, и при дальнейшем увеличении концентрации лиганда наблюдается постепенное исчезновение в растворе комплексных частиц с меньшими координационными числами.

Из рис. 27 видно, что уже при концентрации хлорид-ионов, равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в растворе полностью исчезают катионы Hg^{2+} и образуются преимущественно нейтральные частицы $[\text{HgCl}_2]$. При концентрации хлорид-ионов около 0,1 моль/л в растворе присутствуют комплексы $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{HgCl}_3]^-$ и $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

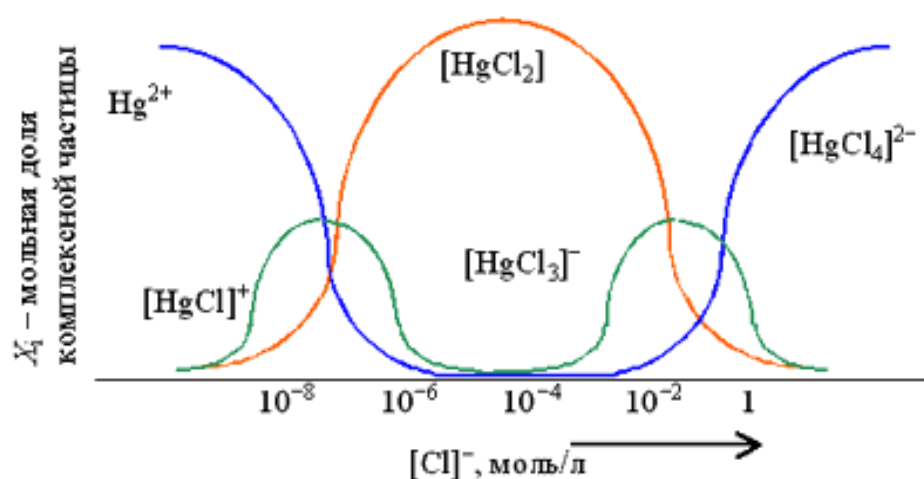


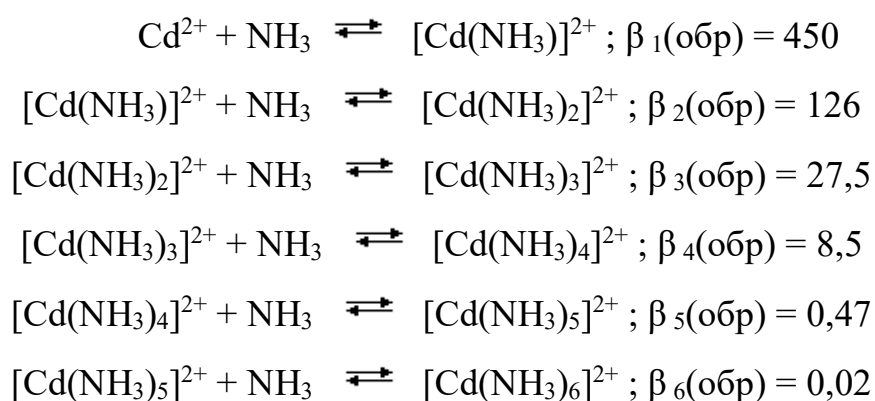
Рис. 27. Распределение хлоридных комплексов Hg(II) в зависимости от молярной концентрации хлорид-ионов

При концентрации ионов Cl^- свыше 1 моль/л в растворе присутствуют только тетрахлоромеркурат(II)-ионы $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, которые довольно легко диссоциируют, отщепляя хлоридный лиганд, но обладают достаточно высокой полной константой образования:

$$\begin{aligned} \beta_4(\text{обр}) &= \beta_1(\text{обр}) \beta_2(\text{обр}) \beta_3(\text{обр}) \beta_4(\text{обр}) = \\ &= (1,85 \cdot 10^5) (3,2 \cdot 10^7) 14 \cdot 10 = 8,3 \cdot 10^{14}. \end{aligned}$$

Таким образом, полная константа образования дает возможность судить об отсутствии склонности комплекса к полной диссоциации, а ступенчатая константа образования свидетельствует об устойчивости отдельных форм комплексных ионов или нейтральных комплексов.

Как правило, ступенчатые константы образования уменьшаются по мере возрастания числа лигандов. Например, взаимодействие такого комплексообразователя, как ион Cd^{2+} , с молекулами аммиака, выполняющими функции лиганда, протекает поэтапно, с постепенным уменьшением значения ступенчатой константы образования:



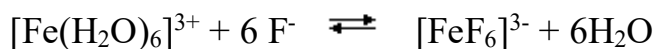
Однако бывают и исключения, например, уже указанные выше хлоридные комплексы ртути (II).

Среди причин закономерного уменьшения значений ступенчатых констант образования с увеличением числа лигандов прежде всего выделяют возрастание пространственных затруднений в размещении вокруг комплексообразователя все большего числа лигандов и электростатическое отталкивание одноименно заряженных лигандов.

Примеры образования и разрушения комплексов

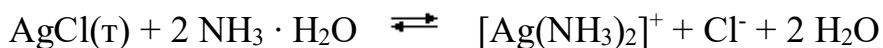
Рассмотрим некоторые примеры образования и разрушения комплексных соединений в растворе.

При растворении фторида калия в желтом растворе FeCl_3 наблюдается обесцвечивание последнего вследствие образования очень прочного гексафтороферратного аниона:

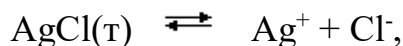


В этой реакции комплексообразования происходит замещение в комплексных аквакатионах слабо связанных с комплексообразователем молекул воды на фторид-ионы с образованием очень устойчивого комплексного аниона.

При добавлении водного раствора аммиака к белому осадку хлорида серебра (I) образуется бесцветный устойчивый ион диамминсеребра (I), при этом осадок AgCl растворяется:



В этом случае концентрация ионов Ag^+ , присутствующих в насыщенном растворе AgCl за счет фазового равновесия

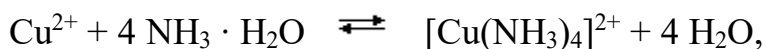
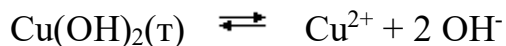


будет уменьшаться из-за их связывания в виде довольно прочных комплексных катионов диамминсеребра (I) с $\beta_2(\text{обр})$, равной $1,6 \cdot 10^7$. В результате произведение концентраций Ag^+ и Cl^- становится ниже значения произведения растворимости AgCl , и осадок растворяется.

Голубой осадок гидроксида меди (II) под действием водного раствора аммиака также переходит в растворимое комплексное соединение синего цвета:

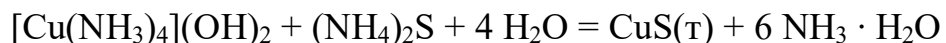
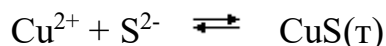


так как ион меди(II) образует очень прочный комплексный катион состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, с константой образования $\beta_2(\text{обр})$, равной $7,9 \cdot 10^{12}$. Процесс образования комплекса отвечает следующим реакциям:



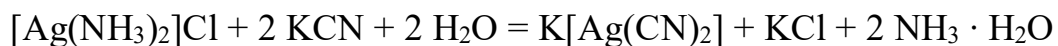
В растворе, содержащем комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, концентрация катионов Cu^{2+} весьма мала и недостаточна для достижения

значения произведения растворимости гидроксида меди (II) ($IP = 5,6 \cdot 10^{-20}$). Но при добавлении к раствору $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ раствора сульфида аммония выпадает черный осадок CuS ($IP = 1,4 \cdot 10^{-36}$), а комплексный ион разрушается:



Следовательно, концентрация ионов Cu^{2+} , образующихся при диссоциации комплекса – иона тетраамминмеди (II), является достаточной для достижения произведения растворимости сульфида меди (II). Сульфид-ионы связывают ионы меди в осадок, практически нерастворимый в воде, концентрация Cu^{2+} понижается, и равновесие диссоциации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ смещается вправо, что приводит в конечном счете к разрушению комплекса.

Образование одного более прочного комплексного соединения может привести в полной диссоциации и разрушению другого, менее прочного комплекса. Например, реакция:



является практически необратимой из-за большого значения константы образования дицианоаргентат (I)-иона. Полные константы образования катиона диамминсеребра (I) и дицианоаргентат (I)-иона равны соответственно $1,6 \cdot 10^7$ и $7,1 \cdot 10^{19}$. Это значит, что комплексный ион $[Ag(CN)_2]^-$ прочнее, чем $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Из приведенных примеров видно, что возможность образования комплексного соединения в значительной мере зависит от значения полной константы образования β_n . Чем оно больше, тем меньше в растворе свободных ионов комплексообразователя, тем прочнее, устойчивее к воздействию других веществ будет данный комплекс.

Устойчивость комплексных соединений зависит от прочности химической связи между комплексообразователем и лигандами, поэтому в

зависимости от природы последних значение константы образования меняется в широких пределах.

Константы образования некоторых комплексов (25 °C)

Реакции комплексообразования	β_n
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$	4,4
$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^4$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{12}$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,1 \cdot 10^{19}$
$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{36}$
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{43}$

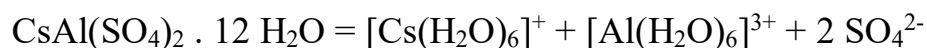
Результаты многочисленных исследований показали, что устойчивость комплексных соединений в ряду комплексообразователей марганец (II) – железо (II) – кобальт (II) – никель (II) – медь (II) увеличивается, независимо от природы лиганда и координационного числа. Это так называемый “естественный порядок устойчивости”.

Только в немногих случаях обнаружены отклонения от этого ряда. Расположить подобным образом другие комплексообразователи оказалось невозможным.

При кристаллизации из раствора смеси некоторых солей с одинаковыми анионами образуются так называемые двойные соли. Так, при охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и магния, кристаллизуется карналлит – двойная соль состава $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, которая в водном растворе диссоциирует согласно уравнению реакции:



Точно так же при растворении в воде двойной соли – алюмоцезиевых квасцов состава $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ происходит полная диссоциация:



И в растворе, и в кристаллическом состоянии (в узлах кристаллической решетки) у этого соединения обнаруживаются аквакомплексы $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Поэтому координационную формулу этого соединения следует записывать как $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, а называть его сульфатом гексаакваалюминия-гексааквацезия. Что же касается карналлита, его точное название хлорид гексааквамагния-калия, а формула – $\text{K}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

В то же время при охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и меди (II), кристаллизуется соединение, которое и в кристаллическом состоянии, и в растворе содержит комплексный анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, полная константа образования $\beta_4(\text{обр})$ которого равна $1,6 \cdot 10^5$. Следовательно, формулу кристаллизующегося в этом случае соединения надо записывать как $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлокоупрат (II) калия.

Таким образом, различие между комплексными соединениями и двойными солями состоит в том, что последние не координируют или очень слабо координируют анионные лиганды, и носит чисто количественный характер – они отличаются по значениям полных констант образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии: в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. – М.: Мир, 2002. – Т. 1-2.
2. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 2000.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2008.
4. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2005.
5. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. – М.: Высш. шк., 2004.
6. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин. – М.: Химия; Колос, 2006.
7. Коровин, Н. В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2000.
8. Князев, Д. А. Неорганическая химия: в 2 т. / Д. А. Князев. – М.: Дрофа, 2004.

Учебное издание

Пуховская Светлана Геннадьевна,
Фомина Надежда Александровна,
Вашурин Артур Сергеевич
и др.

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 10.09.2017. Формат 60×84 1/16.

Бумага писчая. Усл. печ. л.9,53. Тираж 100 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологического университет»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7