

**В.Ф. Торосян**

**Л.П. Ерёмин**

# **ХИМИЯ**

**СЕМИНАРСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ  
ЗАНЯТИЯ**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

**В.Ф. Торосян, Л.П. Ерёмин**

## **ХИМИЯ. СЕМИНАРСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ**

*Допущено Учебно-методическим объединением вузов по образованию  
в области автоматизированного машиностроения (УМО АМ) в качестве  
учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся  
по направлениям подготовки «Конструкторско-технологическое обеспечение  
машиностроительных производств», «Автоматизация технологических  
процессов и производств (химико-технологическая отрасль)»*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2014

УДК 54(075)

ББК 24.1я73

Т61

**Торосян В.Ф.**

Т61 Химия. Семинарские и практические занятия: учебное пособие / В.Ф. Торосян, Л.П. Ерёмин; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 326 с.

ISBN 0000-0000-00-00

В пособии изложены современные представления о строении вещества и природе химической связи, термодинамике и кинетике, свойствах растворов и электрохимических процессов, а также химических процессах, происходящих в природной среде. Представлены основные теоретические моменты, темы семинарских занятий и задания для самостоятельной работы.

Предназначено в помощь студентам при изучении теории курса химии; для подготовки к семинарам, практическим занятиям, текущей и итоговой аттестации по дисциплине.

**УДК 54(075)**

**ББК 24.1я73**

*Рецензенты*

Доктор химических наук, профессор ТГПУ

*О.Х. Полещук*

Доктор педагогических наук, профессор,  
Томского областного института повышения квалификации  
работников образования

*М.П. Пальянов*

Кандидат педагогических наук, доцент ЮТИ ТПУ

*Е.В. Полицинский*

**ISBN 0000-0000-00-00**

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ Юргинский  
технологический институт (филиал), 2014  
© Торосян В.Ф., Ерёмин Л.П., 2014  
© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2014

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Совершенствование системы высшего профессионального образования вызывает необходимость повышения уровня преподавания.

Основой решения данной проблемы должно быть внедрение в практику профессионального обучения современных достижений педагогической науки, передового опыта, современных образовательных технологий. Использование учебников, отвечающих классическому подходу, а также специальных учебных пособий, методических разработок по отдельным разделам изучаемого курса является необходимым условием качественной подготовки специалистов.

Учебно-методическое пособие «Химия. Семинарские и практические занятия» написано в соответствии с программой по химии для студентов технических направлений. Каждая тема представлена теоретической частью, кратким изложением основных теоретических моментов, примерами решения задач и упражнений.

Для подготовки к семинарским и практическим занятиям в пособие включены вопросы и задания для самостоятельной работы.

Это может помочь студентам не только изучить теорию курса, но и проверить правильность понимания изложенного в теме материала, самостоятельно подготовиться к семинарам, практическим занятиям, а также к текущей и итоговой аттестации по дисциплине.

В целом структура пособия, по мнению авторов, благоприятствует формированию умений понять и усвоить достаточно сложный материал, а также использовать его для решения практических задач, что является важным элементом подготовки специалиста.

# **МОДУЛЬ 1. ОСНОВЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ, НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Границ научному познанию  
и предсказанию предвидеть  
невозможно.

Д.И. Менделеев

## **Теоретическая часть**

### **1.1. Атомно-молекулярное учение**

Химия – это наука, изучающая вещества и процессы их превращения, сопровождающиеся изменением состава и строения. В химических процессах происходит перегруппировка атомов, разрыв химических связей в исходных веществах и образование связей в продуктах реакций.

Изучение химии, как одной из важнейших фундаментальных наук, необходимо для формирования научного мировоззрения. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяет как совершенствовать существующие, так и создавать новые процессы, машины и приборы. Для развития современной техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в природе: сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и т. п. Такие материалы поставяет химическая промышленность, поэтому важность изучения химии очевидна для специалистов инженерного профиля.

Весовые и объемные отношения, которые наблюдаются при химических реакциях, составляют экспериментальную основу теории. Законы кратных отношений, объемных отношений, постоянства состава подтверждают модель вещества, состоящего из частиц. В обыденной жизни мы не видим этих микрочастиц, но перечисленные законы являются косвенным доказательством их существования.

У древних мыслителей представление о структурных единицах материи (атомах) возникло как философское понятие. В учениях Демокрита, Лукреция материя рассматривалась состоящей из мельчайших неделимых частиц – атомов. Такие древне-греческие философы, как Платон и Аристотель (384–322 г.г. до н. э.) считали материю непрерывной. Они полагали, что природа состоит из четырех элементов (начал): огня, воздуха, воды. И любой элемент можно превратить в другой элемент, изменив его свойства (горячий, холодный, сухой, влажный).

Почти восемнадцать веков научная мысль в Европе находилась под влиянием философских идей Платона и Аристотеля, которые отвергали атомистические воззрения на природу материи. Но шла большая экспериментальная работа (алхимики), накопились сведения о том, как химические вещества реагируют друг с другом, разрабатывались количественные методы изучения химических реакций. Бойль, Лавуазье, Ломоносов создали фундамент новой химии: развили далее учение об элементах (Бойль, Лавуазье), молекулах, атомах (Ломоносов), показали, что масса является фундаментальным свойством материи и сохраняется в химических реакциях.

Джон Дальтон (1766–1844) философское понятие об атомах превратил в реальность. Атомистическая теория Дальтона, опубликованная в 1803–1807 гг., была основана на экспериментальных наблюдениях и занимает господствующее положение в науке до наших дней. Основные положения атомистической теории Дальтона следующие.

1. Каждый элемент состоит из мельчайших частиц – атомов.
2. Все атомы одного элемента одинаковы. Атомы различных элементов имеют разные массы.
3. В результате химических реакций атомы одного элемента не разрушаются, не превращаются в атомы другого элемента, в реакциях не возникают новые атомы.
4. Соединения образуются в результате комбинации атомов двух или нескольких элементов.
5. В определенном соединении относительные количества атомов разного вида и вид этих атомов всегда постоянен.

С атомистической теорией Дальтона согласуются законы сохранения материи, постоянства состава и кратных отношений.

Спектроскопические методы (рентгеновская, микроволновая, инфракрасная спектроскопия) позволили определить размеры атомов в молекулах различных веществ.

В химической науке пользуются общими понятиями (атом, молекула, элемент, эквивалент и др.) и специфическими (например, моль). Понятие выделяет устойчивый и повторяющийся элемент, характерный для этой совокупности. Например, химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Содержание понятия является совокупностью признаков предметов, отраженных в понятии. Так, в содержании понятия «молекула» в число других входит свойство «быть мельчайшей частицей вещества, сохраняющей физические и химические свойства данного вещества».

Понятия не неподвижны, они изменяются со временем. Так, например, Лавуазье раскрыл тайну образования воды при горении «горю-

чего воздуха», которому дал рациональное название «водород». Вода, принимаемая за элемент, в действительности оказалась веществом сложным. С развитием экспериментальной техники, научных теорий понятия наполняются новым содержанием. Эволюции подвергаются не только понятия, но и законы, и другие формы научных знаний.

Рассмотрим некоторые основные понятия химии, законы и вопросы химической номенклатуры.

## 1.2. Основные понятия химии

По современным представлениям из молекул состоят лишь вещества, находящиеся в парообразном и газообразном состоянии. Среди веществ, сохраняющих молекулярную структуру в твердом состоянии, можно назвать воду, оксид углерода (IV), многие органические вещества. Такие вещества характеризуются низкими температурами плавления и кипения. Большинство же твердых (кристаллических) неорганических веществ состоят не из молекул, а из других частиц (ионов, атомов) и существуют в виде макротел (кристалл хлорида натрия, кусок меди и т. д.).

Учитывая, что важнейшей характеристикой атома является положительный заряд ядра, численно равный порядковому номеру элемента, можно дать современное определение атома и химического элемента.

*Атом* – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и компенсирующих его заряд электронов.

*Химический элемент* – каждый отдельный вид атомов, характеризующийся определенным положительным зарядом атомного ядра.

*Атомное ядро* – центральная часть атома, состоящая из  $Z$  протонов и  $N$  нейтронов, в которой сосредоточена основная масса атомов.

*Заряд ядра* – положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе. Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом  $A = Z + N$ .

*Изотопы* – химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами из-за разного числа нейтронов в ядре (табл.1.1).

Таблица 1.1

*Примеры изотопов меди и хлора*

Элемент	Cu	Cu	Cl	Cl
Массовое число (A)	63	65	35	37

Для ряда химических элементов характерна способность образовывать несколько простых веществ, отличающихся друг от друга по строению и свойствам. Так, элемент углерод образует простые вещества: графит, алмаз, карбин и фулерен. При сгорании, каждого из этих веществ образуется оксид углерода (IV)  $\text{CO}_2$ . Это подтверждает то, что эти простые вещества состоят из атомов одного и того же элемента С – углерода.

Явление, когда один и тот же элемент образует несколько простых веществ, называется аллотропией, а образуемые при этом простые вещества – аллотропными модификациями. Примером аллотропных модификаций могут быть простые вещества – кислород  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ , образованные атомами одного и того же элемента – кислорода. Явление аллотропии вызывается двумя причинами:

- различным числом атомов в молекуле;
- образованием различных кристаллических форм.

*Атомная и молекулярная массы.* Одной из важнейших характеристик атома является его масса. Абсолютной атомной массой называется масса атома, выраженная в килограммах (граммах). Абсолютная масса атома – величина чрезвычайно малая. Так, атом водорода имеет массу  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг, кислорода –  $2,67 \cdot 10^{-26}$  кг, углерода –  $1,99 \cdot 10^{-26}$  кг. Поскольку масса атомов очень мала, то в лабораторных условиях нелегко проводить непосредственные измерения небольших количеств атомов или молекул. Химики для сравнения количеств различных веществ выбрали единицу измерения, большую, чем один атом или одна молекула. Эта единица, называемая молем, содержит большое число формульных единиц ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ), равное числу атомов, содержащихся точно в 12 г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Любое вещество состоит из формульных единиц. Формульные единицы в химии – это реально существующие частицы, такие, как атомы, молекулы, катионы, анионы, радикалы, условные молекулы, электроны и т. д. Если число частиц велико, то их легче взвесить с большой точностью, чем пересчитать. Поэтому химики основывают определение моля на выбранной массе. Число  $6,02 \cdot 10^{23}$  выбрано не произвольно, а таким образом, чтобы атомная масса любого элемента, выраженная в граммах, содержала это число частиц. Так,  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов содержится в 4,00 г гелия, в 32 г серы. Такое же число молекул содержится в 32 г кислорода, в 18 г воды и т. д. Масса 1 моль вещества называется молярной массой (г/моль). Молярная масса, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе в углеродной шкале атомных масс. Если молекулярная масса воды составляет 18 а.е.м., то ее молярная масса 18 г/моль.



Количества вещества могут быть выражены в различных практических единицах: граммах, объемах, концентрациях, процентах и др. Но теоретическое понимание химии на атомно-молекулярном уровне требует, чтобы количества веществ соответствовали уравнениям химических реакций. Изучение законов количественных соотношений (весовых, объемных) между реагирующими веществами, вывод формул и установление уравнений химических реакций называют стехиометрией.

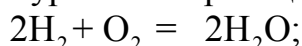
Уравнение реакции указывает на число молекул или молей веществ, участвующих во взаимодействии, поэтому можно решить любую количественную задачу, связанную с уравнением.

**Пример 1.** Сколько г воды получится при взаимодействии 10 г водорода с 64 г кислорода?

Решение.

Поэтапно выполняются следующие действия:

1) записывают уравнение реакции и условие задачи:



м, г/моль      2      32      18;

т, г              10      64      х;

2) заданные массы (г) водорода и кислорода переводят в моли n:

$$n(\text{H}_2) = \frac{10}{2} = 5 \text{ (моль)};$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{64}{32} = 2 \text{ (моль)};$$

3) из уравнения реакции видно, что два моля водорода стехиометричны одному молю кислорода, а пять молей водорода должны быть стехиометричны 2,5 молю кислорода. Поскольку кислород находится в недостатке (2 моль), то расчеты необходимо вести по исходному количеству  $\text{O}_2$ . Обращаясь к уравнению реакции, далее проводят логические рассуждения:

$$1 \text{ моль } \text{O}_2 \cong 2 \text{ моль } \text{H}_2\text{O};$$

$$2 \text{ моль } \text{O}_2 \cong x \text{ моль } \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{откуда } x = 4 \text{ моль } \text{H}_2\text{O};$$

4) количество воды (4 моль) переводят в массу (г)

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = M \cdot n = 18 \cdot 4 = 72 \text{ (г)}.$$

*Эквивалентная масса (молярная масса эквивалента вещества).* Эквивалентная масса (молярная масса эквивалента вещества)  $m_{\text{экв}}$  также является одной из важнейших характеристик вещества. По определению

эквивалент вещества – это такая реальная или условная единица (часть атома, молекулы или другой частицы), которая соединяется с 1 атомом (ионом) водорода или замещает их в реакции. Величина  $m_{\text{экв}}$  определяется или экспериментально, или, чаще всего, исходя из химической формулы вещества и его принадлежности к тому или иному классу химических соединений:

$$m_{\text{экв}}(\text{оксида}) = M_{\text{оксида}} / \text{число атомов кислорода } 2;$$

$$m_{\text{экв}}(\text{основания}) = M_{\text{основания}} / \text{кислотность основания};$$

$$m_{\text{экв}}(\text{кислоты}) = M_{\text{кислоты}} / \text{основность кислоты};$$

$$m_{\text{экв}}(\text{соли}) = M_{\text{соли}} / \text{число атомов металла валентность металла}.$$

Можно отметить, что в большинстве случаев кислотность основания равна числу гидроксильных групп в формуле основания, а основность кислоты равна числу атомов водорода в формуле кислоты, а также, что эквивалентные массы простых веществ величины постоянные.

Тогда

$$m_{\text{экв}}(\text{оксида}) = m_{\text{экв}}(\text{элемента}) + m_{\text{экв}}(\text{кислорода}); \quad m_{\text{экв}}(\text{кислорода}) = 8 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{экв}}(\text{сульфида}) = m_{\text{экв}}(\text{металла}) + m_{\text{экв}}(\text{серы}); \quad m_{\text{экв}}(\text{серы}) = 16 \text{ г/моль}.$$

Например:

$$m_{\text{экв}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) / (3 \cdot 2) = 160 / 6 = 26,7 \text{ г/моль}.$$

$$m_{\text{экв}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = m_{\text{экв}}(\text{Fe}) + m_{\text{экв}}(\text{кислорода}) = 56 / 3 + 8 = 26,7 \text{ г/моль}.$$

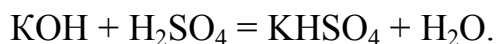
$$m_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) / 2 = 74 / 2 = 37 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{экв}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) / 6 = 342 / 6 = 57 \text{ г/моль}.$$

Эквивалентные массы веществ используют для количественных расчетов при химических взаимодействиях между веществами.

**Пример 2.** Определите эквивалент и эквивалентные массы исходных веществ в реакции



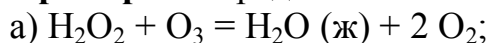
Решение.

Эквивалентом (Э) вещества называется такое его количество, которое в химических реакциях соединяется с 1 моль атомов (ионов) водорода или замещает его в соединениях.

Из уравнения реакции видно, что лишь один ион из двух в серной кислоте участвует в реакции. Следовательно, 1 моль ионов водорода соответствует 1 моль KOH и 1 моль H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поэтому Э (KOH) = 1 моль, Э (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 моль.

Масса одного эквивалента вещества называется его эквивалентной массой ( $M_{\text{экв}}$ ). Поэтому  $M_{\text{экв}}(\text{KOH}) = 40 \text{ г/моль}$ ,  $M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$ .

**Пример 3.** Определите эквивалентную массу воды в реакциях:



Решение.

В реакции (а) образуется 1 моль воды (18 г) и 8 моль эквивалентов кислорода. Поскольку вещества образуются в эквивалентных количествах, то  $n_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{экв}}(\text{O}_2) = 8 \text{ моль экв.}$  Тогда  $M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) = 18/8 = 2,25 \text{ г/моль}$ .

В реакции (б) образуется 2 моль воды (36 г) и 4 моль эквивалентов кислорода, поэтому  $M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) 36/4 = 9 \text{ г/моль}$ .

### 1.3. Основные законы химии

*Закон сохранения массы вещества.* М. В. Ломоносов впервые сформулировал закон сохранения массы вещества в 1748 г., а экспериментально подтвердил его на примере обжига металлов в запаянных сосудах в 1756 г. Современная формулировка закона такова: «Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции».

Независимо от Ломоносова этот закон был установлен в 1789 г. французским химиком Лавуазье, который показал, что при химических реакциях сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ.

Закон сохранения массы веществ М.В. Ломоносов связывал с законом сохранения энергии (количества движения). Он рассматривал эти законы в единстве как всеобщий закон природы. Ломоносов писал: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что, сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своей силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Взгляды Ломоносова были подтверждены современной наукой. В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что между массой тела ( $m$ ) и его энергией ( $E$ ) существует связь, выражаемая уравнением:

$$E = mc^2,$$

где  $c$  – скорость света в вакууме.

Закон сохранения массы дает материальную основу для составления уравнений химических реакций.

*Закон постоянства состава вещества.* Закон постоянства состава был впервые сформулирован французским ученым Ж. Прустом в 1808 г. Современная формулировка закона такова: «Всякое чистое вещество независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав».

Закон постоянства состава вещества вытекает из атомно-молекулярного учения. Вещества с молекулярной структурой состоят из одинаковых молекул, потому и состав таких веществ постоянен. При образовании из двух элементов нескольких соединений атомы этих элементов соединяются друг с другом в молекулы различного, но определенного состава. Например, азот с кислородом образует шесть соединений.

В начале XX века выяснилось, что соединения переменного состава встречаются не только среди соединений металлов друг с другом, но и среди других твердых тел, например оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов и других неорганических веществ, имеющих кристаллическую структуру. Для многих соединений переменного состава установлены пределы, в которых может изменяться их состав. Например, оксид урана (IV) имеет состав  $\text{UO}_{2.5}$  до  $\text{UO}_3$ , оксид ванадия (II) – от  $\text{VO}_{0.9}$  до  $\text{VO}_{1.3}$ .

Таким образом, в формулировку закона постоянства состава вносятся уточнение: «Состав молекулярной структуры, т. е. состоящей из молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав соединений с молекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения».

*Закон объемных отношений.* Первые количественные исследования реакций между газами принадлежат французскому ученому Ж.Г. Гей-Люссаку (1778–1850). Гей-Люссак, изучая взаимодействие газообразных веществ, вывел закон простых объемных отношений: «При одинаковых условиях (при неизменной температуре и давлении) объемы газов, вступающих, в реакцию, относятся друг к другу, а также к объемам газообразных продуктов, как небольшие целые числа».

Так, 1 объем водорода и 1 объем хлора дают 2 объема хлористого водорода. 2 объема водорода и 1 объем кислорода – 2 объема водяного пара, 3 объема водорода и 1 объем азота – 2 объема аммиака. Одним из первых признал закон кратных отношений Гей-Люссака шведский химик Й.Я. Берцелиус (1779–1848), предположивший, что основное свойство газов заключается в том, что равные объемы газов при одинаковых условиях содержат одинаковое число атомов.

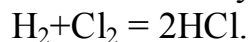
Закономерность, установленную Гей-Люссаком, невозможно было объяснить, руководствуясь учением Дальтона о том, что простые веще-

ства состоят из атомов. В самом деле, если в равных объемах газов, например водорода и хлора, содержится одинаковое число атомов, то при их взаимодействии должен получиться один объем хлористого водорода, а не два, как показывал опыт. Закон Гей-Люссака был объяснен итальянским физиком А. Авогадро (1776–1856).

*Закон Авогадро.* Амадео Авогадро в 1811 г. выдвинул гипотезу, которая в дальнейшем была подтверждена опытными данными и потому стала называться законом Авогадро:

«Одинаковые объемы различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержат одинаковое число молекул».

Таким образом, Авогадро указал, что противоречие между законом объемных отношений Гей-Люссака и учением Дальтона легко устраняется, если ввести представление о молекуле и атоме как о различных формах материи. Закон Гей-Люссака есть закон о числе молекул, а не атомов, находящихся в объеме газа. Авогадро предположил, что молекулы простых газов состоят из двух одинаковых атомов. Таким образом, при соединении водорода с хлором из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуются две молекулы хлористого водорода



Из закона Авогадро вытекает важное следствие: при одинаковых условиях 1 моль газа занимает одинаковый объем. Этот объем легко вычислить, если известна масса 1 л газа. Экспериментально установлено, что масса 1 л кислорода при нормальных условиях (при температуре 273 °K (0 °C) и давлении 1 атм.) равна 1,429 г. Следовательно, объем, занимаемый 1 молем при этих условиях, равен

$$V_0 = \frac{V \cdot M}{m} = \frac{1 \text{ л} \cdot 32 \text{ г/моль}}{1,429 \text{ г}} = 22,4 \text{ л/моль}.$$

При нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа.

Молярный объем газа – это отношение объема вещества к количеству этого вещества

$$V_m = \frac{V}{n},$$

где  $V_m$  – молярный объем газа (л/моль);

$V$  – объем вещества;

$n$  – количество вещества системы.

Если условия, в которых находится газ, отличается от нормальных, то используют уравнение Клапейрона-Менделеева, которое связывает все основные параметры идеального газа следующим образом:

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

где  $P$  – давление газа, Па;

$V$  – объем газа, м<sup>3</sup>;

$m$  – масса газа, г;

$M$  – молярная масса газа, г/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль·К);

$T$  – температура газа, К.

На основе закона Авогадро определяют молекулярные массы газообразных веществ по их плотности

$$D = \frac{M_1}{M_2},$$

где  $D$  – относительная плотность газа;

$M_1$  – молярная масса газа 1;

$M_2$  – молярная масса газа 2.

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же другого газа, взятого при тех же условиях (объем, температура, давление), называется плотностью первого газа по второму.

Например, обычно плотности газов определяют по отношению к самому легкому газу – водороду (обозначают  $D_{H_2}$ ). Молярная масса водорода равна 2 г/моль, следовательно

$$M = 2 \cdot D_{H_2}.$$

Молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна удвоенной плотности по водороду.

Например, если плотность определяют по воздуху, то исходят из средней молярной массы, равной 29 г/моль.

*Закон парциальных давлений.* На практике часто приходится встречаться со смесью различных газов (например – воздух). В этом случае необходимо применять выше рассмотренные газовые законы для каждого газа в отдельности и затем суммировать полученные величины. При этом пользуются также законом парциальных давлений: общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов, составляющих данную смесь, то есть

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n.$$

Величина парциального давления определяется несколькими способами, но наиболее часто встречающийся практически способ основан на использовании формулы

$$P = \frac{A P_{\text{общ}}}{100\%},$$

где  $A$  – содержание данного газа в газовой смеси в объемных %.

**Пример 4.** Определить массу кислорода  $O_2$ , содержащегося в  $1 \text{ м}^3$  воздуха при нормальных условиях, если процентное содержание кислорода в воздухе составляет 21%.

Решение.

Парциальное давление  $O_2$  в воздухе определяем по формуле

$$P(O_2) = 101,3 \text{ кПа} \cdot 21\% / 100\% = 21,27 \text{ кПа}.$$

Отсюда, согласно уравнения Клапейрона-Менделеева,

$$m(O_2) = PVM/RT = (21,27 \text{ кПа} \cdot 1 \text{ м}^3 \cdot 32 \text{ г/моль}) / (8,31 \cdot 273 \text{ К}) = 297 \text{ г}.$$

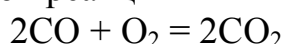
Рассмотрим возможность учета изменения объема или давления при протекании химической реакции, в которой участвуют или образуются газообразные продукты. Для учета этого необходимо вспомнить, что коэффициенты в уравнении химической реакции прямо пропорциональны числу молей реагирующих и образующихся веществ. Применительно к газам необходимо учесть:

1 моль любого газа при н.у. занимает объем, равный 22,4 л;

объем 1 моля любого газа значительно превышает объем 1 моля жидкого или твердого вещества (сравните: 1 моль жидкой воды –  $18 \text{ см}^3$  (0,018 л), 1 моль водяного пара – 22,4 л) и в общем объеме системы объемом жидких и твердых веществ можно пренебречь.

Таким образом, сравнивая коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции, можно сделать вывод об изменении объема (давления) в ходе химической реакции.

Например, в химической реакции



все вещества являются газами. Видно, что до реакции имелось 3 моля газа (2 моля  $CO$  и 1 моль  $O_2$ ), а после реакции осталось 2 моля  $CO_2$ . Ясно, что объем 3 молей газа ( $22,4 \cdot 3 = 67,2 \text{ л}$ ) больше объема 2 молей ( $22,4 \cdot 2 = 44,8 \text{ л}$ ), то есть  $V_{\text{нач}} > V_{\text{кон}}$ . Значит, данная реакция протекает либо с уменьшением объема (изобарный процесс), либо с уменьшением давления (изохорный процесс).

В случае химической реакции



имеем газообразные вещества  $CO_2$  и  $CO$  и твердое вещество  $C$ . Сравниваем коэффициенты только для газообразных веществ и имеем для исходных веществ коэффициент 1 и конечных веществ – 2. Так как  $1 < 2$ , то объем системы в ходе химической реакции увеличивается (либо увеличивается давление при изохорном процессе).

Таким образом, используя понятие «моль вещества» в совокупности с другими определениями, для любого химического соединения (вещества) можно определить:

- массу одного атома или молекулы конкретного химического вещества;
- число атомов или молекул вещества в заданной его массе;
- объем заданной массы газа при нормальных условиях;
- массы реагирующих и образующихся веществ;
- параметры газа и смеси газов.

**Закон эквивалентов.** Для количественных расчетов без уравнения реакции используется закон эквивалентов: массы реагирующих и образующихся веществ относятся друг к другу, как их эквивалентные массы.

Математическое выражение закона эквивалентов имеет следующий вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{экв}}(1)}{m_{\text{экв}}(2)},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы реагирующих или образующихся веществ;  
 $m_{\text{экв}}(1)$  и  $m_{\text{экв}}(2)$  – эквивалентные массы этих веществ.

**Пример 5.** Определить массу соды (карбоната натрия)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , необходимую для полной нейтрализации 1,96 кг серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Решение.

Воспользуемся законом эквивалентов

$$\frac{m_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}.$$

Определяем эквивалентные массы веществ исходя из их химических формул:

$$m_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53 \text{ г/моль};$$

$$\frac{49 \text{ г/моль}}{53 \text{ г/моль}} = \frac{1,96 \text{ г}}{x},$$

$$x = 2,12 \text{ г}.$$

**Пример 6.** Какой объем водорода выделяется при растворении 1,25 моль эквивалентов алюминия, если давление газа 747 мм.рт.ст., а его температура 20 °С?

Решение.

По закону эквивалентов количество моль эквивалентов алюминия равно количеству моль эквивалентов водорода, т. е.

$$n_{\text{экв}}(\text{Al}) = n_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 1,25 \text{ моль экв},$$



что составляет  $n_{\text{экр}}(\text{H}_2) = 1,25 \cdot 2 = 2,5$  моль.

Представим давление и температуру в единицах СИ:

$$p = (747/760) \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,996 \cdot 10^5 \text{ Па}; T = 273 + 20 = 293 \text{ К}.$$

Определим объем газа из уравнения Клапейрона–Менделеева

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{2,5 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 293 \text{ К}}{0,996 \cdot 10^5 \text{ Па}} =$$
$$= 0,0611 \frac{\text{Дж}}{\text{Па}} = 0,0611 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{Н}/\text{м}^2} = 0,0611 \text{ м}^3 = 61,1 \text{ л}.$$

#### 1.4. Номенклатура неорганических соединений

Химическая номенклатура складывается из формул и названий, переход между ними определяется системой номенклатурных правил Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

Систематические названия простых веществ складываются из числовой приставки, указывающей число атомов элемента (числовая приставка моно- часто опускается), и названия элемента: Са – кальций, Li<sub>2</sub> – дилитий, O<sub>2</sub> – диоксиген, S<sub>6</sub> – октасера.

Для некоторых простых веществ используются специальные названия: Р<sub>4</sub> – белый фосфор, O<sub>3</sub> – озон, С<sub>(куб)</sub> – алмаз и др.

Систематические названия сложных веществ складываются из названия в именительном падеже электроотрицательной части и названия в родительном падеже электроположительной части. В название одноэлементной электроотрицательной части входит суффикс *-ид*, многоэлементной части *-ат*. Название многоэлементных электроположительных частей осуществляется по правилам номенклатуры комплексных соединений.

Систематические названия некоторых сложных веществ:

Cl<sub>2</sub>O – оксид дихлора, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – триоксид дихрома, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – тетраоксофосфат триводорода, Fe(OH)<sub>3</sub> – гидроксид железа (III), CuSO<sub>4</sub> – сульфат меди (II), HClO<sub>2</sub> – диоксохлорат (III) водорода, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – оксид ванадия (V), HReO<sub>4</sub> – тетраоксорениевая (VII) кислота.

В названии кислых и основных солей употребляются приставки *-гидро* и *-гидроксо* соответственно: KHSO<sub>4</sub> – гидросульфат калия, Ba(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – гидросульфит бария, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – гидрофосфат аммония, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – дигидрофосфат кальция (CoOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – гидроксо-сульфат кобальта (II), (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – гидроксокарбонат меди (II), PbOHClO<sub>4</sub> – гидроксоперхлорат свинца (II).

Кроме систематических форм названия, правила ИЮПАК разрешают пользоваться также традиционными, особенно для распространенных кислот, их анионов и солей этих анионов. В таблице 1.2 приве-

дены традиционные названия кислотных остатков наиболее распространенных кислот.

Таблица 1.2

*Традиционные названия кислотных остатков  
наиболее распространенных кислот*

Формулы кислот	Название кислоты	Кислотный остаток	Название кислотного остатка
$\text{HNO}_2$	Азотистая	$\text{NO}_2^{1-}$	Нитрит
$\text{HNO}_3$	Азотная	$\text{NO}_3^{1-}$	Нитрат
$\text{HBr}$	Бромоводородная	$\text{Br}^{1-}$	Бромид
$\text{HI}$	Йодоводородная	$\text{I}^{1-}$	Иодид
$\text{HF}$	Фтороводородная	$\text{F}^{1-}$	Фторид
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Кремниевая	$\text{SiO}_3^{2-}$	Силикат
$\text{HMnO}_4$	Марганцовая	$\text{MnO}_4^{1-}$	Перманганат
$\text{HMnO}_2$	Марганцовистая	$\text{MnO}_2^{1-}$	Манганат
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Серная	$\text{SO}_4^{2-}$	Сульфат
		$\text{HSO}_4^{1-}$	Гидросульфат
$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сернистая	$\text{SO}_3^{2-}$	Сульфит
		$\text{HSO}_3^{1-}$	Гидросульфит
$\text{H}_2\text{S}$	Сероводородная	$\text{S}^{2-}$	Сульфид
		$\text{HS}^{1-}$	Гидросульфид
$\text{H}_2\text{CO}_3$	Угольная	$\text{CO}_3^{2-}$	Карбонат
		$\text{HCO}_3^{1-}$	Гидрокарбнат (бикарбонат)
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Уксусная	$\text{CH}_3\text{COO}^{1-}$	Ацетат
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Ортофосфорная	$\text{PO}_4^{3-}$	Ортофосфат
		$\text{HPO}_4^{2-}$	Дигидрофосфат
		$\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$	Гидрофосфат
$\text{H}_3\text{PO}_3$	Ортофосфористая	$\text{PO}_3^{3-}$	Фосфит
$\text{H}_3\text{PO}_2$	Фосфорноватистая	$\text{H}_2\text{PO}_2^{1-}$	Гипофосфит
$\text{HCl}$	Хлороводородная	$\text{Cl}^{1-}$	Хлорид
$\text{HClO}$	Хлорноватистая	$\text{ClO}^{1-}$	Гипохлорит
$\text{HClO}_2$	Хлористая	$\text{ClO}_2^{1-}$	Хлорит
$\text{HClO}_3$	Хлорноватая	$\text{ClO}_3^{1-}$	Хлорат
$\text{HClO}_4$	Хлорная	$\text{ClO}_4^{1-}$	Перхлорат
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Хромовая	$\text{CrO}_4^{2-}$	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двуххромовая	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Бихромат

Для некоторых катионов, анионов и известных веществ используются не систематические, а специфические названия, которые необходимо запомнить (табл. 1.3).

Таблица 1.3

*Специфические названия ионов веществ*

Катионы	Анионы	Вещества
$H^+$ – гидро-	$CN^-$ – цианид-	$H_2O$ – вода
$H_3O^+$ – оксоний-	$HO_2^-$ – гидропероксид	$H_2S$ – сероводород
$N_2H_5^+$ – гидразиний (+1)-	$N_3^-$ – азид-	$SbH_3$ – стибин
$N_2H_6^{2+}$ – гидразиний (+2)-	$HS^-$ – гидросульфид-	$HN_3$ – азидоводород
$NO^+$ – нитрозил-	$I_3^-$ – трийодид (1)-	$NH_3$ – аммиак
$NO_2^+$ – нитроил-	$CN_2^{2-}$ – цианамид-	$NH_2Cl$ – хлорамин
$O_2^+$ – диоксигенил-	$NH_2^-$ – имид-	$SiH_4$ – силан
$UO_2^{2+}$ – уранил-	$NH_2^-$ – амид-	$AsH_3$ – арсин
$VO^{2+}$ – ванадил (IV)-		

**Итак, выделим основные моменты**

- Основные положения атомистической теории Дальтона:
  - каждый элемент состоит из мельчайших частиц-атомов;
  - все атомы одного элемента одинаковы. Атомы различных элементов имеют разные массы;
  - в результате химических реакций атомы одного элемента не разрушаются, не превращаются в атомы другого элемента, в реакциях не возникают новые атомы;
  - соединения образуются в результате комбинации атомов двух или нескольких элементов;
  - в определенном соединении относительные количества атомов разного вида и вид этих атомов всегда постоянен.
- Атом* – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и компенсирующих его заряд электронов.
- Химический элемент* – каждый отдельный вид атомов, характеризующийся определенным положительным зарядом атомного ядра.
- Атомное ядро* – центральная часть атома, состоящая из  $Z$  протонов и  $N$  нейтронов, в которой сосредоточена основная масса атомов.
- Заряд ядра* – положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе. Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом

$$A = Z + N.$$

6. *Изотопы* – химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре.

7. *Формульные единицы в химии* – это реально существующие частицы, такие, как атомы, молекулы, катионы, анионы, радикалы, условные молекулы, электроны и т. д.

8. Моль содержит большое число формульных единиц ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ), равное числу атомов, содержащихся точно в 12 г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

9. *Эквивалент вещества* – это такая реальная или условная единица (часть атома, молекулы или другой частицы), которая соединяется с 1 атомом (ионом) водорода или замещает их в реакции.

10. *Закон постоянства состава вещества*: «Всякое чистое вещество независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав».

11. *Закон объемных отношений*: «При одинаковых условиях (при неизменной температуре и давлении) объемы газов, вступающих, в реакцию, относятся друг к другу, а также к объемам газообразных продуктов, как небольшие целые числа».

12. *Закон Авогадро*: «Одинаковые объемы различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержат одинаковое число молекул».

13. *Закон парциальных давлений*: «Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов, составляющих данную смесь, то есть

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n \text{ »}.$$

14. *Закон эквивалентов*: «Массы реагирующих и образующихся веществ относятся друг к другу, как их эквивалентные массы».

### **Вопросы и задания к семинару по теме «Основные понятия и законы химии»**

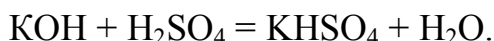
1. Что изучает химия?
2. Что такое вещество?
3. Основные положения атомно-молекулярного учения.
4. Что такое материя?
5. Каковы основные положения атомно-молекулярного учения?
6. Формульные единицы в химии
7. Дайте определение следующим понятиям: а) атом; б) молекула; в) химический элемент; г) атомное ядро; д) заряд ядра.
8. Что такое моль?

9. Что называется эквивалентом вещества?
10. Уравнение Клапейрона-Менделеева.
11. Что такое атомная единица массы? Дайте определение понятиям:  
а) абсолютная молекулярная масса; б) относительная молекулярная масса.
12. Основные законы химии.
13. Номенклатура неорганических соединений.
14. Традиционные названия кислотных остатков наиболее распространенных кислот.

**Примеры решений заданий по теме  
«Основы атомно-молекулярного учения»**

**Основные понятия химии, номенклатура неорганических соединений»**

**Пример 1.** Определите эквивалент и эквивалентные массы исходных веществ в реакции



Решение.

Эквивалентом (Э) вещества называется такое его количество, которое в химических реакциях соединяется с 1 моль атомов (ионов) водорода или замещает его в соединениях.

Из уравнения реакции видно, что лишь один ион из двух в серной кислоте участвует в реакции. Следовательно, 1 моль ионов водорода соответствует 1 моль KOH и 1 моль H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поэтому Э (KOH) = 1 моль, Э (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 моль.

Масса одного эквивалента вещества называется его эквивалентной массой (M<sub>экв</sub>). Поэтому M<sub>экв</sub>(KOH) = 40 г/моль; M<sub>экв</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 98 г/моль.

**Пример 2.** Какой объем водорода выделяется при растворении 1,25 моль эквивалентов алюминия, если давление газа 747 мм рт.ст., а его температура 20°C?

Решение.

По закону эквивалентов количество моль эквивалентов алюминия равно количеству моль эквивалентов водорода, т. е.

$$n_{\text{экв}}(\text{Al}) = n_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 1,25 \text{ моль экв},$$

что составляет  $n_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 1,25 \cdot 2 = 2,5$  моль.

Представим давление и температуру в единицах СИ:

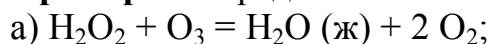
$$p = (747/760) \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,996 \cdot 10^5 \text{ Па}; T = 273 + 20 = 293 \text{ К}.$$

Определим объем газа из уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{2,5 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 293 \text{ К}}{0,996 \cdot 10^5 \text{ Па}} =$$

$$= 0,0611 \frac{\text{Дж}}{\text{Па}} = 0,0611 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{Н}/\text{м}^2} = 0,0611 \text{ м}^3 = 61,1 \text{ л.}$$

**Пример 3.** Определите эквивалентную массу воды в реакциях:



Решение.

В реакции (а) образуется 1 моль воды (18 г) и 8 моль эквивалентов кислорода. Поскольку вещества образуются в эквивалентных количествах, то  $n_{\text{экв}} (\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{экв}} (\text{O}_2) = 8$  моль экв. Тогда  $M_{\text{экв}} (\text{H}_2\text{O}) = 18/8 = 2,25$  г/моль.

В реакции (б) образуется 2 моль воды (36 г) и 4 моль эквивалентов кислорода, поэтому  $M_{\text{экв}} (\text{H}_2\text{O}) 36/4 = 9$  г/моль.

### Задания для самостоятельной работы

1. При сгорании 5,0 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определить эквивалентную массу металла.

2. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и 3,17 г одного из галогенов. Определить эквивалентную массу галогена.

3. Масса 1 л кислорода равна 1,4 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 21 г магния, эквивалент которого равен 1/2 моля?

4. Определить эквивалентные массы металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

5. Вычислять атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,680 л кислорода (условия нормальные).

6. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2 % As, а другой 75,7 % As. Определить эквивалентные массы мышьяка в обоих случаях.

7. 1,00 г некоторого металла соединяется с 8,89 г брома и с 1,78 г серы. Найти эквивалентные массы брома и металла, зная, что эквивалентная масса серы равна 16,0 г/моль.

8. Эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль, мольная масса атомов меди равна 63,5 г/моль. Эквивалентная масса хлорида меди равна 99,5 г/моль. Какова формула хлорида меди?

9. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определить эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода (условия нормальные).

10. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 833 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить эквивалентные массы оксида и металла.

11. Некоторое количество металла, эквивалентная масса которого равна 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты 700 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить массу металла.

12. 1,60 г кальция и 2,16 г цинка вытесняют из кислоты одинаковые количества водорода. Вычислите эквивалентную массу цинка, зная, что эквивалентная масса кальция равна 20,0 г/моль.

13. При взаимодействии ортофосфорной кислоты со щелочью образовалась соль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Найти для этого случая значение эквивалентной массы ортофосфорной кислоты.

14. На нейтрализацию 2,45 г кислоты идет 2 г гидроксида натрия. Определить эквивалентную массу кислоты.

15. При взаимодействии 5,5 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,40 г соли. Вычислить эквивалентные массы вещества образовавшейся соли.

16. 0,37 г алюминия при взаимодействии с кислотой вытеснили 0,468 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить эквивалентный объем водорода, зная, что эквивалентная масса алюминия равна 8,99 г/моль.

17. При 17 °С некоторое количество газа занимает объем 580 мл. Какой объем займет это же количество газа при 100 °С, если давление его останется неизменным?

18. Давление газа, занимающего объем 2,5 л, равно 121,6 кПа (912 мм рт. ст.). Чему будет равно давление, если, не изменяя температуры, сжать газ до объема в 1 л?

19. При нормальных условиях 1 г воздуха занимает объем 773 мл. Каков объем займет та же масса воздуха при 0 °С и давлении, равном 93,3 кПа.

20. Давление газа в закрытом сосуде при 12 °С равно 100 кПа (750 мм рт. ст.). Каким станет давление газа, если нагреть сосуд до 30 °С?

21. В стальном баллоне вместимостью 12 л находится при 0 °С кислород под давлением 15,2 мПа. Какой объем кислорода, находящегося при нормальных условиях, можно получить из такого баллона?

22. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 15,2 мПа, равна 17 °С. Предельное давление для баллона 20,3 мПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

23. При давлении 98,7 кПа и температуре 91 °С некоторое количество газа занимает объем 608 мл. Найти объем газа при нормальных условиях.

24. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа (784 мм рт. ст.). Найти эквивалентную массу металла.

25. Газовая смесь приготовлена из 2 л  $H_2$  ( $P = 93,3$  кПа) и 5 л  $CH_4$  ( $P = 112$  кПа). Объем смеси равен 7 л. Найти парциальные давления газов и общее давление смеси.

26. В закрытом сосуде вместимостью 0,6 м<sup>3</sup> находится при 0 °С смесь, состоящая из 0,2 кг  $CO_2$ , 0,4 кг  $O_2$  и 15 кг  $CH_4$ . Вычислить: а) общее давление смеси; б) парциальное давление каждого из газов; в) процентный состав смеси по объему.

27. В газометре над водой находятся 7,4 л кислорода при 23 °С и давлении 104,1 кПа (781 мм рт. ст.). Давление насыщенного водяного пара при 23 °С равно 2,8 кПа (21 мм рт. ст.). Какой объем займет находящийся в газометре кислород при нормальных условиях?

28. 0,350 г металла вытеснили из кислоты 209 мл водорода, собранного над водой при 20 °С и давлении 104,3 кПа. Давление насыщенного пара воды при этой температуре составляет 2,3 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

29. 250 мл водорода собраны над водой при 26 °С и давлении 98,7 кПа. Давление насыщенного пара воды при 26 °С составляет 3,4 кПа. Вычислить объем водорода при нормальных условиях и его массу.

30. 0,604 г двухвалентного металла вытеснили из кислоты 581 мл водорода, собранного над водой при 18 °С и давлении 105,6 кПа. Давление насыщенного пара воды при 18 °С составляет 2,1 кПа. Найти относительную атомную массу металла.

31. Сопоставить число молекул, содержащихся в 1 г  $NH_3$  и в 1 г  $N_2$ . В каком случае и во сколько раз число молекул больше?

32. Выразить в граммах массу одной молекулы диоксида серы.

33. Одинаково ли число молекул в 0,001 кг  $H_2$  и в 0,001 кг  $O_2$ ? В 1 моле  $H_2$  и в 1 моле  $O_2$ ? В 1 л  $H_2$  и в 1 л  $O_2$  при одинаковых условиях?

34. Каково соотношение объемов, занимаемых 1 молем  $O_2$  и 1 молем  $O_3$  (условия одинаковые)?

35. Взяты равные массы кислорода, водорода и метана при одинаковых условиях. Найти отношение объемов взятых газов.



36. Сколько молекул диоксида углерода находятся в 1 л воздуха, если объемное содержание  $\text{CO}_2$  составляет 0,03 % (условия нормальные)?
37. Чему равно атмосферное давление на вершине Казбека, если при 0 °С масса 1 л взятого там воздуха равна 700 мг?
38. При взаимодействии одного объема  $\text{CO}$  и одного объема  $\text{Cl}_2$  образуется, один объем фосгена. Установить формулу фосгена.
39. Какой объем  $\text{CO}_2$  получается при сгорании 2 л бутана? Объемы обоих газов измерены при одинаковых условиях.
40. В замкнутом сосуде при 120 °С и давлении 600 кПа находится смесь, состоящая из трех объемов  $\text{O}_2$  и одного объема  $\text{CH}_4$ . Каково будет давление в сосуде, если взорвать смесь и привести содержимое сосуда к первоначальной температуре?
41. После взрыва 0,020 л смеси водорода с кислородом осталось 0,0032 л кислорода. Выразить в процентах по объему первоначальный состав смеси.
42. При прохождении смеси равных объемов  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  через контактный аппарат 90 % молекул  $\text{SO}_2$  превращается в  $\text{SO}_3$ . Определить состав (в процентах по объему) газовой смеси, выходящей из контактного аппарата.
43. Смесь, состоящая из трех объемов  $\text{Cl}_2$  и одного объема  $\text{H}_2$ , оставлена в закрытом сосуде на рассеянном свете при постоянной температуре. Через некоторое время содержание  $\text{Cl}_2$  в смеси уменьшилось на 20 %. Изменилось ли давление в сосуде? Каков стал процентный состав смеси по объему?
44. При взаимодействии  $\text{NH}_3$  с  $\text{Cl}_2$  образуются хлороводород и азот. В каких объемных соотношениях взаимодействуют  $\text{NH}_3$  и  $\text{Cl}_2$  и каково отношение объемов получающихся газов?
45. Какой объем  $\text{H}_2$  (при 17 °С и давлении 102,4 кПа) выделится при растворении 1,5 кг цинка в соляной кислоте?
46. Масса 200 мл ацетилена при нормальных условиях равна 0,232 г. Определить молярную массу ацетилена.
47. Вычислить молярную массу газа, если масса 600 мл его при нормальных условиях равна 1,714 г.
48. Масса 0,001 м<sup>3</sup> газа (0 °С, 101,33 кПа) равна 1,25 г. Вычислить: а) молярную массу газа; б) массу одной молекулы газа.
49. Масса 0,001 м<sup>3</sup> газа при нормальных условиях равна 0,0021 кг. Определить молярную массу газа и его плотности по воздуху.
50. Плотность этилена по кислороду равна 0,875. Определить молекулярную массу газа.

51. Масса  $0,001\text{ м}^3$  некоторого газа при нормальных условиях равна  $0,00152\text{ кг}$ , а масса  $0,001\text{ м}^3$  азота составляет  $0,00125\text{ кг}$ . Вычислить молекулярную массу газа: а) из его плотности относительно азота; б) из молярного объема.

52. При некоторой температуре плотность паров серы по азоту равна  $9,14$ . Из скольких атомов состоит молекула серы при этой температуре?

53. При  $17\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $104\text{ кПа}$  ( $780\text{ мм рт. ст.}$ ) масса  $624\text{ мл}$  газа равна  $1,56\text{ г}$ . Вычислить молекулярную массу газа.

54. Какой объем займет  $1\text{ кг}$  воздуха при  $17\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $101,33\text{ кПа}$ ?

55. Масса колбы вместимостью  $750\text{ мл}$ , наполненной при  $270\text{ }^\circ\text{C}$  кислородом, равна  $83,3\text{ г}$ . Масса пустой колбы составляет  $82,1\text{ г}$ . Определить давление кислорода.

56. Найти простейшую формулу вещества, в состав которого входят водород, углерод, кислород и азот в соотношении масс  $1:3:4:7$ .

57. Найти простейшую формулу оксида ванадия, зная, что  $2,73\text{ г}$  оксида содержат  $1,53\text{ г}$  металла.

58. Вещество содержит  $26,53\text{ \%}$  калия,  $35,37\text{ \%}$  хрома и  $38,10\text{ \%}$  кислорода. Найти его простейшую формулу.

59. Найти формулу кристаллогидрата хлорида бария, зная, что  $36,6\text{ г}$  соли при прокаливании теряют в массе  $5,4\text{ г}$ .

60. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего  $93,75\text{ \%}$  углерода и  $6,25\text{ \%}$  водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна  $4,41$ .

61. При сгорании  $4,3\text{ г}$  углеводорода образовалось  $13,2\text{ г CO}_2$ . Плотность углеводорода по водороду равна  $43$ . Вывести молекулярную формулу вещества.

62. Найти молекулярную формулу соединения бора с водородом, если масса  $1\text{ л}$  этого газа равна массе  $1\text{ л}$  азота, а содержание бора в веществе составляет  $78,2\text{ \%}$ .

63. Какой объем ацетилена (условия нормальные) можно получить взаимодействием воды с  $0,80\text{ кг CaC}_2$ ?

64. Сколько граммов  $\text{NaCl}$  можно получить из  $265\text{ г Na}_2\text{CO}_3$ ?

65. При пропускании над катализатором смеси, состоящей из  $10$  молей  $\text{SO}_2$  и  $15$  молей  $\text{O}_2$ , образовалось  $8$  молей  $\text{SO}_3$ . Сколько молей  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  не вступило в реакцию?

66. Смешано  $7,3\text{ г HCl}$  с  $4,0\text{ г NH}_3$ . Сколько граммов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуется? Найти массу оставшегося после реакции газа.

67. Какой объем водяного газа (условия нормальные) может быть получен из  $3,0\text{ кг}$  угля?

## МОДУЛЬ 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### Теоретическая часть

Термодинамика – один из наиболее сложных для понимания разделов, изучаемых в курсе «Общая химия». Будучи базовым теоретическим разделом, необходимым для понимания основных законов химии, он пронизывает практически все другие разделы курса, так как термодинамика позволяет оценить принципиальную возможность, определить направление и условия протекания различных по своей природе процессов.

Следует отметить, что изучение законов термодинамики необходимо и по ряду других причин: во-первых, значение основ термодинамики формирует общую химическую культуру студента любого вуза, во-вторых, является базой для развития глубокого химического мышления, так как учит анализу, оценкам и установлению взаимосвязей различных явлений, и, наконец, в-третьих, как никакой другой раздел курса «Общая химия» благоприятен для оттачивания умения не только понять, усвоить достаточно сложный материал, но и использовать его для решения практических задач. Это является важным элементом формирования будущего инженера.

#### 2.1. Основные понятия термодинамики

*Термодинамика* – это наука, изучающая общие законы взаимного превращения энергии из одной формы в другую.

Общность значения термодинамики для таких наук, как физика, химия, геология и ряда других, определяется тем, что любые процессы, происходящие в природе, сопровождаются превращениями энергии. Применение термодинамики к химическим и физико-химическим процессам составляет предмет химической термодинамики.

*Химическая термодинамика* изучает тепловые эффекты химических процессов, выясняет принципиальную возможность самопроизвольного их протекания и характеризует условия, при которых химические процессы могут находиться в состоянии равновесия.

Введем основные понятия, которые будем использовать при изложении основных положений термодинамики.

*Термодинамическая система* (далее просто система) – это отдельное тело или совокупность тел, которые фактически или мысленно могут быть выделены из окружающей среды. При этом имеются в виду

макроскопические системы, т. е. системы, состоящие из очень большого числа отдельных частиц.

В качестве системы можно рассматривать кристалл минерала, раствор любого вещества, находящийся в какой-либо емкости, газ в сосуде и т. п.

Любая система может взаимодействовать с окружающей средой (или другими системами), при этом искомая система может обмениваться с ней энергией и веществом. В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой на рис. 2.1 выделены несколько основных типов систем.

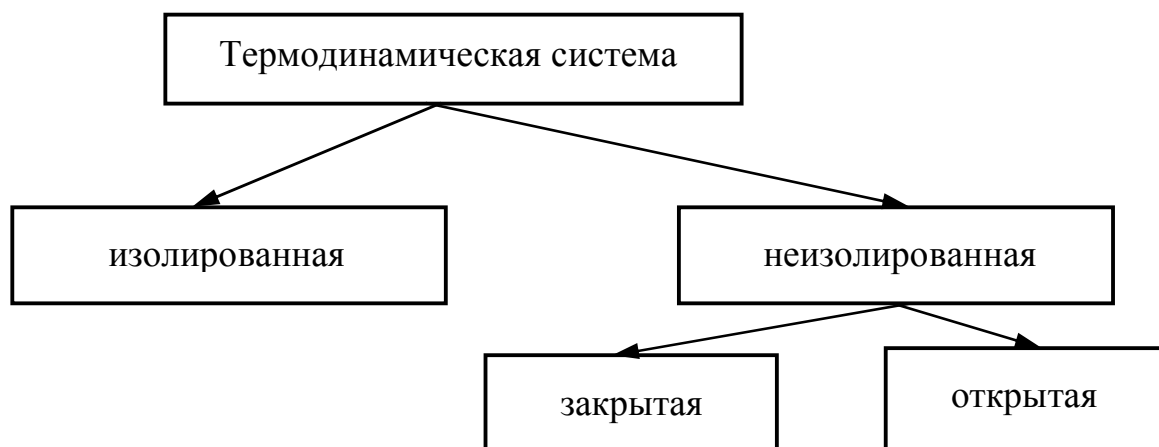


Рис. 2.1. Типы термодинамических систем

*Изолированная система* – это система, которая не взаимодействует с окружающей средой, т. е. не обменивается со средой ни энергией, ни веществом, поэтому  $V = \text{const}$  и  $U = \text{const}$ .

*Закрытая система* – это система, которая обменивается с окружающей средой только энергией, поэтому  $V = \text{const}$ , а  $U = \text{var}$  (variable – переменная величина).

В качестве примера закрытой системы можно рассматривать охлаждение горячего куска металла.

*Открытая система* – это система, которая обменивается с окружающей средой и энергией, и веществом ( $V = \text{var}$  и  $U = \text{var}$ ).

Примером открытой системы может являться открытый сосуд с ацетоном, т.к. при этом происходит испарение вещества.

*Состояние системы* – совокупность ее физических и химических свойств.

Состояние системы определяется с помощью ее *термодинамических параметров*, основными из которых являются температура ( $T$ ), давление ( $P$ ), концентрация веществ, входящих в систему ( $C$ ). Вполне естественно, что изменение хотя бы одного из этих параметров вызыва-

ет изменение состояния, т. е. в системе осуществляется термодинамический процесс.

*Термодинамический процесс* – всякое изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из термодинамических параметров.

Процессы можно классифицировать по самым различным признакам, одним из которых является условие их протекания. В зависимости от этого различают следующие процессы: изотермический, изобарный и изохорный.

Изотермический процесс – это процесс, протекающий при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ).

Изобарный процесс – это процесс, протекающий при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ).

Изохорный процесс – это процесс, протекающий при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ).

В основе термодинамики лежат основные законы (начала), которые формулируются как постулаты, т.к. представляют собой обобщение практического опыта человечества.

## **2.2. Внутренняя энергия. Теплота и работа.**

### ***Первое начало термодинамики***

Основным неотъемлемым свойством материи является движение, без которого немислимо само понятие материи. Мерой движения материи является энергия, которая в зависимости от вида движения принимает различные формы, качественно отличающиеся друг от друга, но взаимосвязанные между собой и превращающиеся друг в друга.

В химической термодинамике важное значение имеет понятие внутренней энергии.

Внутренняя энергия системы ( $U$ ) представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих данную систему (без учета кинетической и потенциальной системы в целом).

Внутренняя энергия складывается из кинетической энергии движения молекул (включающей энергию поступательного и вращательного движения), энергии движения атомов, энергии вращения электронов в атомах, внутриядерной энергии, энергии межмолекулярного взаимодействия атомов в молекуле и составляющих частиц атомов и других видов энергии.

Как видно,  $U$  зависит от многих переменных, поэтому определение абсолютных значений  $U$  затруднено из-за неопределенности начала отсчета, для которого  $U = 0$ . Поэтому на практике рассматривают изменение внутренней энергии, т. е. величину  $\Delta U$ .

Внутренняя энергия системы изменяется при взаимодействии ее с окружающей средой. С одной стороны, изменение внутренней энергии системы происходит за счет подвода к ней теплоты из окружающей среды, или, напротив, отвода теплоты от системы. С другой стороны, внутренняя энергия системы может изменяться и в результате работы, совершаемой системой, или работы, производимой внешними силами над системой. Если система осуществляет работу против внешних сил, то ее внутренняя энергия уменьшается. В противном случае, если работа совершается внешними силами над системой, тогда  $U$  – увеличивается.

Таким образом, теплота и работа представляют собой две различные формы обмена энергией между системой и окружающей средой.

Так, под теплотой ( $Q$ ) понимают совокупность микрофизических способов передачи энергии вследствие хаотического (теплого) движения частиц.

Под работой подразумевают любую макрофизическую форму передачи энергии путем согласованного упорядоченного движения частиц.

Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливается на основе первого начала термодинамики.

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения и превращения энергии применительно к макросистемам. Согласно первому началу термодинамики

$$\Delta U = Q - A, \quad (2.1)$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы;

$Q$  – теплота, которой обменивается система с окружающей средой;

$A$  – работа, совершаемая системой против внешних сил.

Следует отметить, что величина  $A$  включает в себя различные виды работ, например такие, как механическая работа расширения–сжатия, работа против сил гравитационного поля, поверхностного натяжения и др.

Для удобства использования первого начала в термодинамике принята следующая система знаков:

- положительной ( $Q > 0$ ) считают теплоту, полученную системой из окружающей среды. Для такой системы  $Q > 0$ ,  $A > 0$  и  $\Delta U > 0$ ;
- положительной ( $A > 0$ ) условились считать работу, совершенную системой против внешних сил. В этом случае ( $A > 0$  и  $\Delta U < 0$ ).

Учитывая систему знаков, принятую в термодинамике, математическое выражение первого начала термодинамики может быть представлено в виде

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.2)$$

Это уравнение является одной из форм записи первого начала термодинамики для открытых систем.

Из уравнения (2.2) следует одна из возможных формулировок первого начала термодинамики: «Теплота, полученная системой извне, расходуется на увеличение внутренней энергии и работу, совершенную системой».

Для изолированной системы  $Q = 0$  и  $A = 0$ . Следовательно,  $\Delta U = 0$ , и тогда  $U = \text{const}$ . Отсюда следует другая формулировка первого начала термодинамики: «Внутренняя энергия изолированной системы постоянна».

Следует отметить, что внутренняя энергия является функцией состояния системы, т. е. ее изменение ( $\Delta U$ ) не зависит от пути протекания процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы, определяемого параметрами  $P$ ,  $V$ ,  $T$ .

Рассмотрим это на примере условной схемы (рис. 2.2), при этом начальное состояние системы обозначим индексом (1), а конечное состояние индексом (2). Различные пути, по которым система может перейти из начального состояния в конечное, обозначим I, II, III.

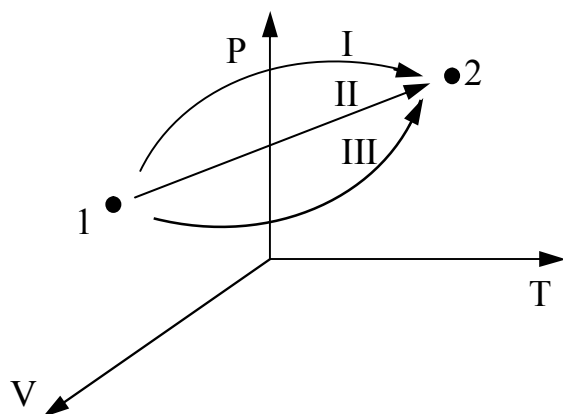


Рис. 2.2. Схема, иллюстрирующая независимость изменения внутренней энергии системы от пути протекающего в ней процесса

В отличие от  $U$ , понятия  $Q$  и  $A$  относятся не к системам, а к процессам. Теплота и работа проявляются лишь формами передачи энергии и ни в коем случае не являются самой энергией. В отличие от  $U$ ,  $Q$  и  $A$  не являются функциями состояния, т.к. они зависят от пути процесса.

$$\Delta U = \Delta U_I = \Delta U_{II} = \Delta U_{III} = \text{const}, \quad (2.3)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

или

$$\Delta U = U_{\text{кон. сост.}} - U_{\text{нач. сост.}}$$

### Применение первого начала термодинамики к простейшим процессам

Большинство процессов, имеющих практическое значение, осуществляется в условиях  $P = \text{const}$  или  $V = \text{const}$ , поэтому рассмотрим применение первого начала термодинамики к этим простейшим процессам.

Допустим, что при протекании того или иного процесса, единственным видом работы, которая совершается системой, является механическая работа расширения (например, работа расширения идеального газа).

В качестве примера такой термодинамической системы рассмотрим газ, находящийся в вертикальном цилиндре с движущимся в нем без трения поршнем (рис. 2.3).

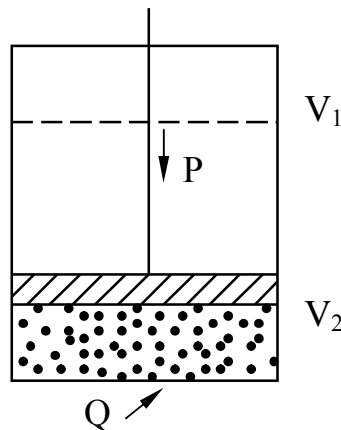


Рис. 2.3. Схема к расчету механической работы расширения

Предположим, что газ за счет поглощения теплоты переходит из состояния 1 в состояние 2. Так как  $Q$  сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ, во-первых, нагревается, т. е. увеличивается его внутренняя энергия, во-вторых, расширяется, т. е. производит работу подъема поршня  $A$ .

Таким образом, теплота  $Q$ , подводимая к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение системой механической работы  $A$  против внешних сил (внешнего давления).

В этом случае математическое выражение первого начала термодинамики имеет вид

$$Q = \Delta U + A_{\text{мех.}} \quad (2.4)$$

Работа расширения системы, при переходе от начального состояния с объемом  $V_1$  к конечному состоянию с большим объемом  $V_2$  под действием постоянного давления ( $P = \text{const}$ ) выражается соотношением

$$A_{\text{мех}} = P (V_2 - V_1) = P \Delta V. \quad (2.5)$$



В конечном итоге для процессов, в которых совершается только работа расширения, уравнение первого начала термодинамики записывается в следующем виде:

$$Q = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.6)$$

Рассмотрим применение этого уравнения к частным случаям.

1. Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ ).

При  $V = \text{const}$ ,  $\Delta V = 0$  и  $P\Delta V = 0$ , тогда

$$Q_v = \Delta U, \quad (2.7)$$

где  $Q_v$  – теплота изохорного процесса (нижний индекс у символа  $Q$  указывает на постоянство объема).

Это означает, что при изохорном процессе вся теплота, подводимая к системе, идет на увеличение ее внутренней энергии.

Если химическая реакция протекает при  $V = \text{const}$ , то выделение или поглощение  $Q$  связано с изменением  $U$ .

2. Изобарный процесс ( $P = \text{const}$ ),

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V \quad (2.8)$$

$$\text{или } Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1),$$

где  $Q_p$  – теплота изобарного процесса (нижний индекс  $P$  означает, что  $P = \text{const}$ ).

Далее раскроем скобки и сгруппируем члены с учетом начального (1) и конечного (2) состояний системы, получим

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Введем новую функцию

$$H = U + PV. \quad (2.9)$$

И тогда получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \text{ т. е.}$$

$$Q_p = \Delta H. \quad (2.10)$$

Функция  $H$  называется энтальпией или теплосодержанием. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы. Ее изменение ( $\Delta H$ ) не зависит от пути процесса, так как изменения  $P$  и  $V$  определяются только начальным и конечным состояниями системы.

Согласно уравнению (2.10), при изобарном процессе теплота, поглощаемая системой, равна изменению энтальпии.

Таким образом, из уравнений  $Q_v = \Delta U$  и  $Q_p = \Delta H$  следует, что для изохорного и изобарного процессов теплота, сообщенная системе, равна изменению величин функции состояния  $U$  и  $H$ . Иными словами, тепловые эффекты подобных процессов полностью определяются начальным и конечным состояниями системы, т. е. не зависят от пути про-

текания процессов, а, следовательно, приобретают свойство функции состояния.

### **2.3. Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические уравнения**

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, процессов растворения и др.

Для решения практических задач наибольший интерес представляют термохимические расчеты тепловых эффектов химических реакций, поэтому более подробно рассмотрим химические реакции, которые являются частным случаем физико-химического процесса.

Все теоретические выводы термохимии основаны на применении первого начала термодинамики для вычисления тепловых эффектов химических реакций, протекающих в изобарных ( $P = \text{const}$ , тогда  $Q_p = \Delta H$ ) и изохорных (при  $V = \text{const}$ , тогда  $Q_v = \Delta U$ ) условиях.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции.

По тепловому эффекту химические реакции подразделяют на две группы: экзотермические и эндотермические реакции (рис. 2.4).

Экзотермические реакции – реакции, протекающие с выделением теплоты ( $Q > 0$ ).

Эндотермические реакции – реакции, протекающие с поглощением теплоты ( $Q < 0$ ).

Следует отметить, что в современной термодинамике принята противоположная система знаков, в которой процессы (в нашем случае химические реакции) рассматриваются исходя из состояния системы.

Так, для экзотермических реакций, сопровождающихся выделением теплоты, происходит уменьшение энтальпии ( $H$ ) или внутренней энергии системы ( $U$ ). Следовательно, величины  $\Delta H$  (или  $\Delta U$ ) имеют отрицательные значения, т. е.  $\Delta H < 0$  (или  $\Delta U < 0$ ).

При эндотермических реакциях теплота поглощается, что приводит к увеличению  $H$  (или  $U$ ) системы, т. е.  $\Delta H$  (или  $\Delta U$ ) имеют положительные значения, т. е.  $\Delta H > 0$  (или  $\Delta U > 0$ ).

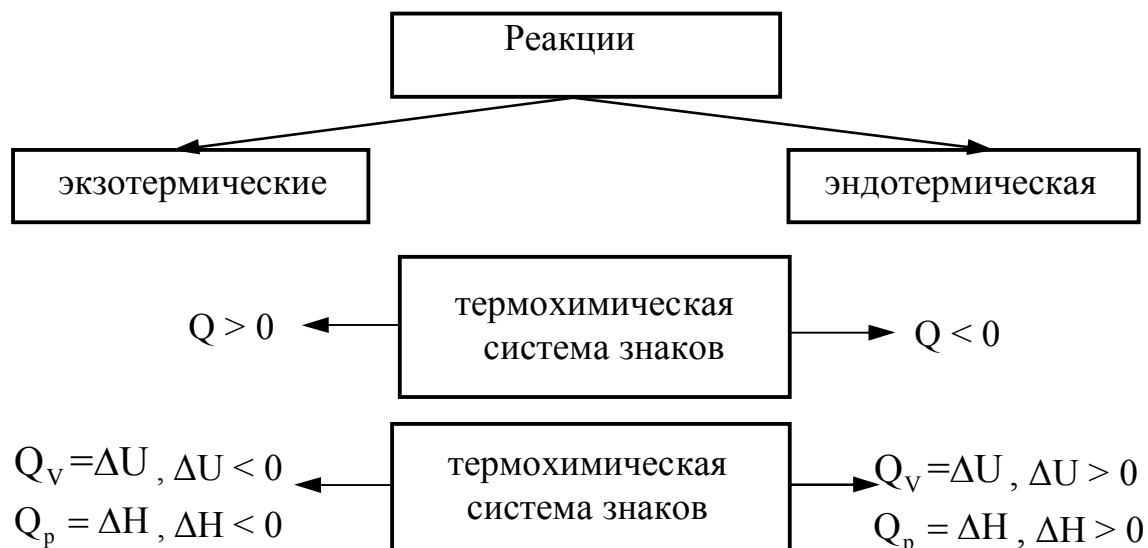


Рис. 2.4. Типы реакций по тепловому эффекту

Для термохимических расчетов используют термохимические уравнения – уравнения химических реакций, в которых указывается величина и знак теплового эффекта.

Особенности написания термохимических уравнений:

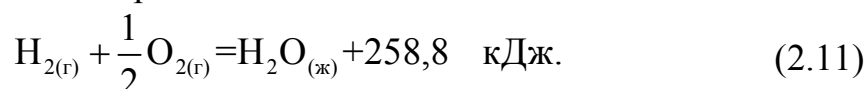
- а) тепловой эффект относится к 1 моль продукта реакции, поэтому в уравнении могут быть дробные коэффициенты;
- б) указываются фазовые состояния и полиморфные модификации реагирующих веществ и продуктов реакции, т. к. величина теплового эффекта одной и той же реакции зависит от того, в каком состоянии находятся эти вещества.

Принятые обозначения: Т – твердое:  $\text{CuO}_{(т)}$ ,  $\text{KCl}_{(т)}$ ,  $\text{KOH}_{(т)}$ ; Ж – жидкое:  $\text{H}_2\text{SO}_{4(ж)}$ ,  $\text{SO}_{3(ж)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ ; Г – газообразное:  $\text{CO}_{2(г)}$ ,  $\text{NO}_{2(г)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ .

Для разных модификаций соединений, например для  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  (ромбич.) – ромбическая,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (монокл.) – моноклинная,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (орторм.) – орторомбическая.

С учетом двух систем знаков тепловых эффектов возможны и две различные формы записи термохимических уравнений.

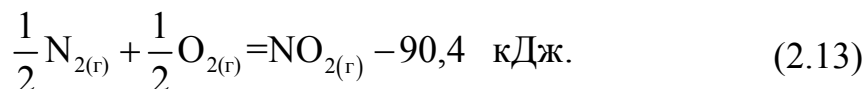
Так, в термохимической системе знаков теплота считается положительной, если она выделяется в результате реакции, поэтому согласно этой системе термохимическое уравнение экзотермической реакции записывается следующим образом:



В современной термодинамической системе это же уравнение записывается так:



Соответственно термохимическое уравнение для эндотермической реакции будет



или



Теоретической основой термохимии является закон Гесса.

#### **2.4. Закон Гесса. Термохимические расчеты**

В 1840 г. русский ученый Г.И. Гесс сформулировал закон постоянства сумм теплот при протекании химических процессов.

Закон Гесса: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути протекания процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы».

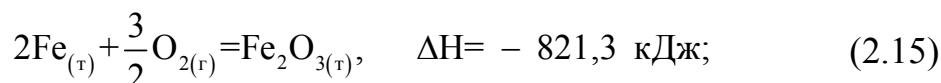
Этот закон выполняется только при соблюдении следующих условий:

- при химической реакции объем или давление постоянны;
- температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

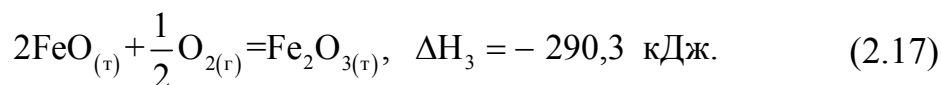
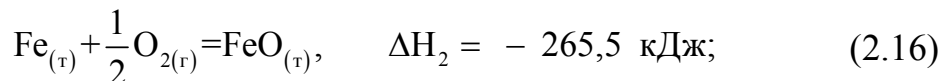
Здесь и далее будем рассматривать только процессы, протекающие при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ), для которых  $\Delta H < Q_p$ .

Докажем справедливость выполнения закона Гесса на конкретном примере, в частности реакции получения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

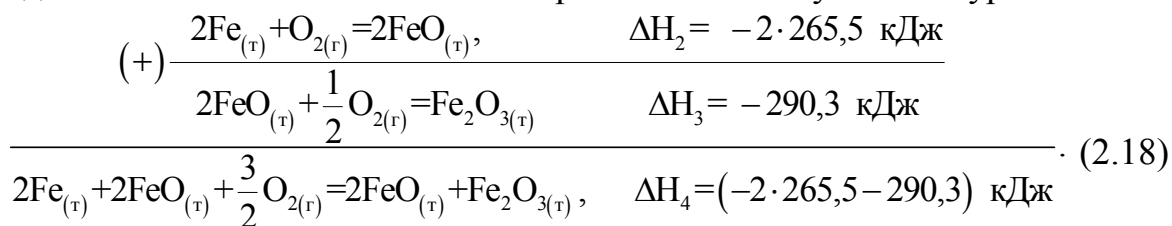
а) первый путь – окисление железа с образованием высшего оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



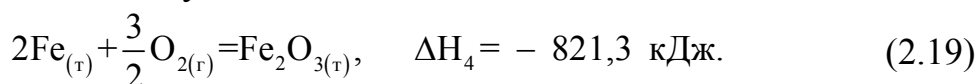
б) второй путь – двухстадийный процесс получения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , через образование промежуточного продукта  $\text{FeO}$  и последующим его окислением до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Алгебраически суммируем два этих термохимических уравнения, предварительно умножив уравнение (2.16) на два, и далее сократим одинаковые слагаемые в левой и правой части полученного уравнения:



В результате этого получаем



Сравнивая два термохимических уравнения (2.15) и (2.19), мы получаем эквивалентные уравнения. Это свидетельствует о том, что, действительно, тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Таким образом, выбрав для осуществления процесса получения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  два различных пути, мы доказали справедливость закона Гесса.

Из приведенного примера видно, что закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями, как с алгебраическими уравнениями, т. е. складывать и вычитать их, если только тепловые эффекты относятся к одинаковым условиям. Поэтому на его основе путем комбинации различных уравнений реакций с известными тепловыми эффектами могут быть вычислены неизвестные тепловые эффекты любых других реакций.

Из чего складывается тепловой эффект химической реакции? Ответ на этот вопрос дает одно из следствий из закона Гесса.

Следствие из закона Гесса: «Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ».

Математическое выражение следствия закона Гесса имеет вид

$$\Delta H = \sum \nu \cdot \Delta H_{f \text{ прод.}} - \sum \nu' \cdot \Delta H_{f \text{ исх.}}, \quad (2.20)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект химической реакции, кДж;

$\sum \nu \cdot \Delta H_{f \text{ прод.}}$  – сумма теплот образования продуктов реакции (нижний индекс  $f$  – от английского слова *formation* – образование);

$\sum \nu' \cdot \Delta H_{f \text{ исх.}}$  – сумма теплот образования исходных веществ;

$\nu$  и  $\nu'$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, соответственно, продуктов реакции и исходных веществ.

В этом определении прозвучало новое понятие – теплота образования вещества. Введем это понятие.

Теплота образования соединения (или энтальпия образования соединения) ( $\Delta H_f$ ) из простых веществ.

Из этого определения следует, что энтальпии образования простых веществ (например, C, O<sub>2</sub>, Fe, H<sub>2</sub> и т. д.) принимаются равными нулю, т. е.  $\Delta H_f = 0$ .

С целью сравнения различных по природе процессов, а также для вычисления тепловых эффектов любых возможных процессов, осуществление которых в реальных условиях связано с большими трудностями, используют значения стандартных теплот образования.

Стандартная теплота образования (или стандартная энтальпия образования) – теплота образования 1 моль вещества из простых веществ в стандартных условиях.

Под стандартными условиями понимают  $T = 25^\circ\text{C}$  (298 К) и  $P = 1$  атм (101,3 кПа). Так, например, если кристаллическое вещество существует в нескольких модификациях, то в качестве стандартного состояния принимают ту модификацию, которая является наиболее устойчивой: при  $T = 298$  К и  $P = 1$  атм.

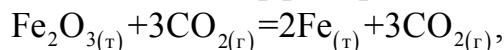
Обозначение стандартной теплоты (энтальпии) образования соединений  $\Delta H_{f,298}^0 = 0$ . Эти значения представлены в таблицах термодинамических величин, которые публикуются в справочной литературе.

В таблице 2.1 в качестве примера, приведены значения  $\Delta H_{f,298}^0 = 0$  для некоторых соединений. Для простых веществ  $\Delta H_{f,298}^0 = 0$ .

Тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях определяется по уравнению

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \nu_{\text{прод.}} \cdot \Delta H_{f, \text{прод.}} - \sum \nu'_{\text{исх.}} \cdot \Delta H_{f, 298}^0. \quad (2.21)$$

**Пример 1.** Рассчитать тепловой эффект реакции



протекающей в стандартных условиях.

Решение.

1. Согласно условию задачи реакция протекает в стандартных условиях, т. е. при  $T = 298$  К и  $P = 1$  атм. Исходя из следствия закона Гесса записываем в общем виде выражение для эффекта этой реакции

$$\Delta H_{298}^0 = \left( 3 \cdot \Delta H_{f, 298}^0 \text{CO}_{2(\text{г})} + 2 \cdot \Delta H_{f, 298}^0 \text{Fe}_{(\text{т})} \right) - \left( \Delta H_{f, 298}^0 \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3 \cdot \Delta H_{f, 298}^0 \text{CO}_{2(\text{г})} \right).$$

В связи с тем, что  $\Delta H_{f, 298}^0 = 0$  (простое вещество), в конечном итоге имеем

$$\Delta H_{298}^0 = 3 \cdot \Delta H_{f, 298}^0 \text{CO}_{2(\text{г})} - \left( \Delta H_{f, 298}^0 \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3 \cdot \Delta H_{f, 298}^0 \text{CO}_{2(\text{г})} \right).$$

2. Значения для вещества выписываются из справочника (табл. 2.1)

Таблица 2.1

Значения  $\Delta H_{f,298}^0$ 

Соединение	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$
$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	-393,5	-821,3	-110,5

Вычисляем тепловой эффект реакции

$$\Delta H_{298}^0 = 3 \cdot (-393,5) - (-821,3) - 3 \cdot (-110,5) = -3 \cdot 393,5 + 821,3 + 3 \cdot 110,5 = -1180,5 + 821,3 + 331,5 = -27,5 \text{ кДж.}$$

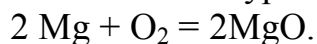
$$\Delta H_{298}^0 = -27,5 \text{ кДж.}$$

Отрицательное значение  $\Delta H_{298}^0$  ( $\Delta H_{298}^0 < 0$ ) реакции восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  означает, что данная реакция экзотермическая.

**Пример 2.** При сгорании магния массой 3 г в кислороде выделилось 75 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

Решение.

1. Составляем уравнение реакции горения магния в кислороде



2. Вычисляем количества вещества сожженного магния

$m(\text{Mg}) = 3 \text{ г}$  – согласно условию задачи

$M(\text{Mg}) = 24 \text{ г/моль}$  – молярная масса Mg

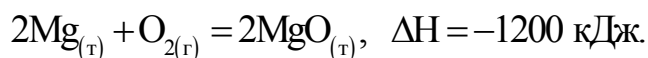
$$n(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{3 \text{ г}}{24 \text{ г/моль}} = 0,125 \text{ моль.}$$

3. Вычисляем количество теплоты, которая выделилась бы при сгорании 2 моль магния согласно химическому уравнению реакции.

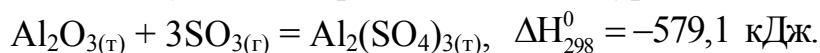
Из условия задачи при сгорании 3 г (или 0,125 моль) магния выделяется 75 кДж теплоты, поэтому для определения количества теплоты, выделившейся при сгорании 2 моль магния, составляем пропорцию

$$\Delta H = \frac{0,125 \text{ моль (Mg)} - (-75) \text{ кДж}}{2 \text{ моль (Mg)} - (-\Delta H) \text{ кДж}} \cdot 2 \text{ моль (Mg)} = \frac{0,125 \text{ моль (Mg)}}{0,125 \text{ моль (Mg)}} \cdot (-75) \text{ кДж} = -1200 \text{ кДж.}$$

4. Записываем термохимическое уравнение реакции сгорания магния в кислороде



**Пример 3.** Определить стандартную теплоту образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исходя из следующего термохимического уравнения:



Решение.

1. Записываем выражение для теплового эффекта этой реакции при стандартных условиях (величина  $\Delta H_{298}^0$  указывает на протекание реакции в стандартных условиях)

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т})}^0 - \left( \Delta H_{f,298 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{т})}^0 + 3 \cdot \Delta H_{f,298 \text{ SO}_3(\text{г})}^0 \right).$$

Проанализируем это уравнение:

а) величина теплового эффекта  $\Delta H_{298}^0$  задана термохимическим уравнением  $\Delta H_{298}^0 = -579,1$  кДж;

б) значения  $\Delta H_{298}^0$  для  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т})$  и  $\text{SO}_3(\text{г})$  представляют собой справочные данные (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Значения  $\Delta H_{298}^0$

Соединение	$\text{SO}_3(\text{г})$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т})$
$\Delta H_{298}^0 = \text{кДж/моль}$	-395,2	-3439,3

Таким образом, знание величин  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta H_{f,298 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0$  и  $\Delta H_{f,298 \text{ SO}_3(\text{г})}^0$  позволяет рассчитать  $\Delta H_{f,298 \text{ Al}_2\text{O}_3}^0$ .

2. Определяем стандартную теплоту образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$$\Delta H_{f,298 \text{ Al}_2\text{O}_3}^0 = \Delta H_{f,298 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т})}^0 - 3 \cdot \Delta H_{f,298 \text{ SO}_3(\text{г})}^0 - \Delta H_{298}^0.$$

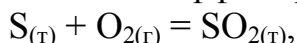
$$\Delta H_{f,298 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{т})}^0 = -3439,3 - 3 \cdot (-395,2) - (-579,1) = -1674,0 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta H_{f,298 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{т})}^0 = -1674,0 \text{ кДж/моль}.$$

В заключение следует отметить, что при термохимических расчетах используются не абсолютные значения стандартных энтальпий образования веществ, а их изменение, т. е.  $\Delta H_{f,298}^0$ .

Для самостоятельного решения Вам предлагается выполнить следующие задания.

**Задание 1.** Вычислить тепловой эффект реакции



используя следующие данные:

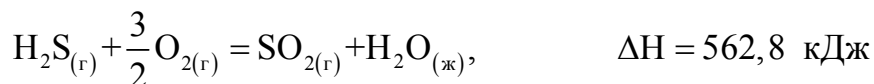
$$\text{а) } 2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}, \quad \Delta H = -196,0 \text{ кДж};$$

$$\text{б) } 2\text{S}(\text{т}) + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}, \quad \Delta H = -196,0 \text{ кДж}.$$

(Ответ: -297,0 кДж).

**Задание 2.** С помощью термохимического уравнения





определите объем сгоревшего сероводорода, если известно, что в результате реакции выделилось 281,4 кДж теплоты.

(Ответ: 11,2 л).

**Задание 3.** При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем с образованием CO поглощается 8,24 кДж теплоты. Определите стандартную теплоту образования CuO.

(Ответ: – 162,1 кДж/моль).

### **Значение и недостатки первого начала термодинамики**

Первое начало термодинамики лежит в основе решения многих вопросов химии и химической технологии, связанных с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессах. Оно позволяет определить характер изменения внутренней энергии и энтальпии в химических процессах, т. е. в пределах этого начала возможно составление их энергетических балансов, что имеет важнейшее значение для практических приложений.

Недостаточность первого начала термодинамики заключается в отсутствии данных о направленности процессов и возможности их протекания.

Поэтому отсутствие закономерности направленности процессов приводит к тому, что первому началу термодинамики не противоречат такие нереальные процессы, как, например, самопроизвольный переход тепла от холодного тела к горячему, если внутренняя энергия системы при этом не изменяется, или происходит самопроизвольное разделение смеси газов, т. е. процесс обратный диффузии.

Кроме этого в природе есть такие процессы, которые хотя и не противоречат первому началу, однако в действительности никогда не осуществляются. Так, тело не может приобрести поступательного движения за счет убыли своей внутренней энергии (охлаждения), хотя при этом соблюдался бы энергетический баланс.

Первое начало термодинамики оказывается недостаточным для решения практических задач, связанных с созданием основ нового производства или процессами получения новых химических соединений, которые требуют оценки возможности протекания химической реакции.

Названные ограничения первого начала термодинамики устраняет обобщение многочисленных экспериментальных данных, известное как второе начало термодинамики.

## **2.5. Второе начало термодинамики. Энтропия.**

### **Основные виды процессов**

Любые химические и физические процессы, в зависимости от условий и способа их протекания, делятся на самопроизвольные и несамопроизвольные, обратимые и необратимые.

Самопроизвольные процессы – это процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды. Эти процессы протекают как в изолированных, так и в неизолированных системах. В качестве примера самопроизвольных процессов можно рассматривать переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузию вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации и т. д.

Несамопроизвольные процессы – это процессы, которые без «вмешательства извне» сами собой совершаться не могут. Эти процессы протекают только в неизолированных системах, т. к. требуют воздействия извне. Примеры несамопроизвольных процессов: переход теплоты от холодного к горячему, выделение продуктов электролиза за счет затраты электрической энергии и др.

Обратимые процессы – такие процессы, после которых можно вернуть систему и окружающую среду в прежнее состояние.

Необратимые процессы – такие процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние.

### **Энтропия**

Второе начало термодинамики позволяет предсказать направление процессов, устанавливает возможность самопроизвольного протекания химических реакций и характеризует их условия равновесия.

Второе начало термодинамики определяет движущую силу самопроизвольных процессов, в том числе и химических реакций.

Как и для первого начала термодинамики, существует несколько формулировок второго начала термодинамики, но все они эквивалентны, поэтому приведем лишь одну из них: «Теплота самопроизвольно не может переходить от холодного тела к горячему».

Второе начало термодинамики постулирует существование новой функции состояния системы – энтропии (S).

Одной из форм математической записи второго начала термодинамики является равенство–неравенство Клаузиуса

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \quad (2.22)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии;

$\frac{Q}{T}$  – приведенная теплота.

Знак (=) относится к обратимым процессам, а знак ( $>$ ) справедлив для процессов, протекающих необратимо.

Следует отметить, что энтропия, в отличие от теплоты, является функцией состояния системы и поэтому ее изменение ( $\Delta S$ ) не зависит от пути протекания процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Для изолированной системы теплообмен с окружающей средой отсутствует, т. е.  $Q = 0$ , поэтому уравнение (3.1) принимает вид

$$\Delta S \geq 0. \quad (2.23)$$

Это соотношение является математическим выражением второго начала термодинамики для изолированной системы. Из него следует, что при протекании процессов в изолированной системе энтропия либо увеличивается, либо остается постоянной.

В форме записи второго начала термодинамики (2.22) содержатся два критерия:

1. Критерий самопроизвольности протекания необратимого процесса в изолированной системе

$$\Delta S > 0, \quad (2.24)$$

что означает: самопроизвольные необратимые процессы в изолированной системе протекают лишь в сторону возрастания энтропии.

2. Критерий равновесия

$$\Delta S = 0, \quad (2.25)$$

т. е. состоянию равновесия (когда возможны лишь обратимые процессы) в изолированной системе отвечает максимальное значение энтропии ( $S = S_{\max}$ ).

Самопроизвольные обратимые процессы приводят систему к наиболее устойчивому состоянию – состоянию равновесия.

Следует отметить, что под состоянием равновесия понимают такое состояние, которое принимает система после окончания в ней всех самопроизвольных процессов и которое длительно сохраняется во времени при отсутствии вмешательства извне.

Реализация условия  $\Delta S = 0$  свидетельствует о невозможности самопроизвольного протекания процесса в искомой системе.

На рисунке 2.5 представлена условная кривая, характеризующая изменение энтропии в зависимости от мыслимых изменений изолированной системы.

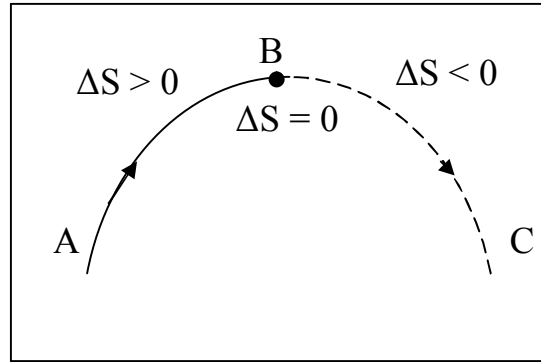


Рис. 2.5. Изменение энтропии в изолированной системе:

*AB* – самопроизвольный процесс;

*BC* – мыслимый несамопроизвольный процесс;

*B* – точка равновесного состояния системы ( $S = S_{max}$ )

Таким образом, новая функция состояния, введенная вторым началом термодинамики ( $S$ ), является критерием возможности и направления протекания процессов, а также критерием состояния равновесия в изолированных системах.

### Статистическое обоснование второго начала термодинамики

Если исходить из атомно-молекулярной структуры вещества, то состояние системы можно рассматривать с точки зрения упорядоченности или неупорядоченности (или мерой беспорядка) в микроструктуре системы является энтропия. В этом заключается отличительная особенность энтропии от других функций состояния ( $U$ ,  $H$ ,  $G$ ).

Рассматривая изменения  $S$  в различных процессах, можно заметить, что ее увеличение всегда сопровождается ростом хаотичности молекулярного состояния вещества. Так, например, фазовые переходы из кристаллического в жидкое и затем газообразное состояние вещества сопровождаются понижением упорядоченности и ростом хаотичности в расположении и поведении частиц, т. е.  $S_T < S_{ж} < S_{г}$ . Энтропия увеличивается также при повышении температуры, расширении газообразных веществ и других изменениях состояния систем или отдельных тел.

Исходя из свойств энтропии, как меры неупорядоченности, Больцманом было введено уравнение, которое является статистическим обоснованием второго начала термодинамики

$$S = k \cdot \ln W, \quad (2.26)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $k = \frac{R}{N_A}$ ;

$W$  – термодинамическая вероятность.

Рассмотрим физический смысл величины  $W$ . Для этого необходимо остановиться на таких понятиях, как макросостояние и микросостояние системы.

Макросостояние – характеристика всей системы в целом, определяется термодинамическими параметрами ( $P, T, V$ ).

Микросостояние – характеристика свойств каждой отдельной частицы вещества (ее положение в пространстве, масса, скорость и направление движения), входящего в состав системы.

При заданных внешних условиях макросостояние не меняется, поскольку значения  $P, T, V$  остаются неизменными, однако частицы находятся в непрерывном хаотическом движении. Поэтому данному макросостоянию будет отвечать большое число различных микросостояний, которое называется термодинамической вероятностью ( $W$ ).

Отсюда вытекает физический смысл этой величины:

$W$  – число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию системы.

Величина  $W$  представляет собой меру вероятности данного макросостояния: чем больше значение  $W$ , тем вероятнее пребывание системы в данном состоянии. Термодинамическая вероятность выражается целым положительным числом.

Согласно второму началу термодинамики и формуле Больцмана (2.26), равновесные состояния, к которым в конечном итоге стремятся все естественные самопроизвольные процессы в изолированных системах, являются состояниями наиболее вероятными. Поэтому в состоянии равновесия величины  $S$  и  $W$  достигают своего максимального значения

$$S = S_{\max} \text{ и } W = W_{\max}.$$

Заметим, что согласно уравнению (2.27) энтропия не может принимать отрицательные значения, т. е.  $\Delta S \geq 0$ . Для любого индивидуального кристаллического вещества вблизи абсолютного нуля ( $T \rightarrow 0\text{K}$ ) энтропия равна нулю ( $\Delta S = 0$ ). Это, в отличие от теплот образования соединений, позволяет рассчитать абсолютные значения энтропии.

## **2.6. Вычисление изменения энтропии при разных процессах**

Для процессов, совершающихся при постоянной температуре, таких, как плавление, испарение, сублимация, и других фазовых превращений, изменение энтропии вычисляется по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (2.27)$$

Для вычисления изменения энтропии при химической реакции используют следствие из закона Гесса (уравнение 2.2), применяемое для

расчета  $\Delta H$ . Это возможно вследствие того, что  $S$ , так же как и  $H$ , является функцией состояния системы, поэтому

$$\Delta S = \sum v_{\text{прод.}} \cdot S - \sum v'_{\text{исх.}} \cdot S. \quad (2.28)$$

Энтропии соединений так же, как и их теплоты образования, принято относить к определенным условиям:  $T = 25^\circ\text{C}$  (298K) и  $P = 1$  атм (101,3 кПа). Энтропию в этих условиях обозначают  $S_{298}^0$  и называют стандартной энтропией соединения. Значения стандартной энтропии для некоторых приведены в таблице 2.1.

Для стандартных условий изменение энтропии при химической реакции определяется по уравнению

$$\Delta S_{298}^0 = \sum v_{\text{прод.}} \cdot S_{298}^0 - \sum v'_{\text{исх.}} \cdot S_{298}^0. \quad (2.29)$$

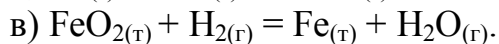
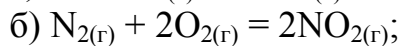
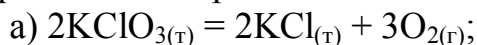
Единица размерности энтропии,  $S$  [Дж/(моль·K)].

Следует помнить, что в отличие от теплот образования соединений ( $\Delta H_{298}^0$ ) при расчетах используют абсолютное значение энтропий ( $S_{298}^0$ ).

Исходя из особого свойства энтропии как меры неупорядоченности системы, об изменении энтропии в химической реакции можно судить также и по изменению объема системы в ходе реакции. Так, увеличение объема (расширение системы) приводит к возрастанию энтропии, напротив, при уменьшении объема (сжатии) энтропия системы понижается. Подобный характер изменения энтропии наблюдается при участии в химических реакциях газообразных веществ.

Если же реакция протекает между твердыми веществами или жидкостями, то изменения объема системы и ее энтропии не происходит. То же самое относится и к процессам, в которых число молей газообразных веществ (или объем системы) не изменяется.

**Пример 4.** Определить характер изменения энтропии в каждой из предлагаемых реакций



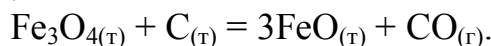
Решение.

1. В реакции (а)  $\Delta S > 0$ , т.к. в результате реакции увеличилось число молей газообразных веществ (или объем системы  $\Delta V > 0$ ). Энтропия, как мера неупорядоченности системы, растет при увеличении ее объема.

2. В реакции (б)  $\Delta S < 0$ , так как в реакцию вступают три объема газов, а получается два, т. е.  $\Delta V < 0$ , поэтому мера неупорядоченности системы также уменьшается.

3. В реакции (в)  $\Delta S = 0$ , т. к. в результате реакции объем системы не изменился, т. е.  $\Delta V = 0$  (число молей газообразных веществ до и после реакции одинаково).

**Пример 5.** Определить изменение энтропии при температуре 298 К для следующей реакции



Решение.

1. Согласно условию задачи, реакция протекает при стандартных условиях, поэтому выражение  $\Delta S^0$  имеет вид

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \nu_{\text{прод.}} \cdot S_{298}^0 - \sum \nu'_{\text{исх.}} \cdot S_{298}^0.$$

$$\Delta S_{298}^0 = \left( S_{298\text{CO}(\text{г})}^0 + 3 \cdot S_{298\text{FeO}(\text{т})}^0 \right) - \left( S_{298\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т})}^0 + S_{298\text{C}(\text{т})}^0 \right).$$

2. Значения  $S_{298}^0$  для различных соединений приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Значения  $S_{298}^0$

Соединение	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})}$	$\text{C}_{(\text{т})}$	$\text{FeO}_{(\text{т})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$
$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	146,3	5,7	60,8	197,7

Используя эти значения, рассчитываем величину  $S_{298}^0$ :

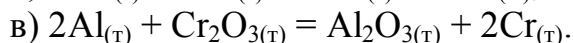
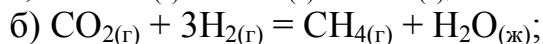
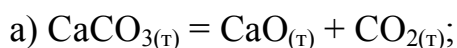
$$\Delta S_{298}^0 = (3 \cdot 60,8 + 197,7) - (146,3 + 5,7) = 380,1 - 152,0 = 228,1 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta S_{298}^0 = 228,1 \text{ Дж/К}.$$

Величина  $\Delta S_{298}^0 > 0$ , что свидетельствует об увеличении энтропии при протекании химической реакции.

Задание для самостоятельного решения.

1. Предскажите знак энтропии  $\Delta S_{298}^0$  для следующих реакций:



2. Проверьте правильность сделанных вами выводов расчетом значений  $\Delta S_{298}^0$  соответствующих реакций, используя справочные данные.

## 2.7. Энергия Гиббса

Как мы показали ранее, энтропия служит критерием, указывающим направление протекания процессов, и характеризует состояние равновесия в изолированных системах.

Однако на практике большинство процессов протекает в неизолированных системах. Так, многие процессы химической технологии, если они производятся в открытых аппаратах, протекают при постоянном давлении и температуре. Напротив, процессы, протекающие в закрытых аппаратах, например в автоклавах, происходят при постоянном объеме и температуре. В технике большинство процессов совершаются в условиях  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , поэтому более подробно рассмотрим именно эти процессы.

Какая термодинамическая функция в этом случае может служить критерием равновесия и направления протекания процесса?

Ответ на этот вопрос может быть получен из рассмотрения фундаментального уравнения, объединяющего первое и второе начало термодинамики:

$$Q = \Delta H + A \quad \text{— первое начало термодинамики;}$$

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad \text{— второе начало термодинамики.}$$

Из второго начала термодинамики следует, что  $T\Delta S \geq 0$ .

Отсюда имеем

$$T\Delta S \geq \Delta U + A. \quad (2.30)$$

Это уравнение является объединенным уравнением первого и второго начала термодинамики.

Преобразуем уравнение (2.30), принимая во внимание следующие исходные посылки:

1. Система неизолированная, закрытая система.
2. Условия протекания процесса в этой системе:

$$T = \text{const}, P = \text{const},$$

т. е. процесс протекает в изобарно-изотермических условиях.

3. Ограниченная, налагаемые на систему единственным видом работы, которая совершается системой, является механическая работа расширения

$$A_{\text{мех}} = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V.$$

Подставляя выражение для  $A_{\text{мех}}$  в уравнение (2.30), получаем соотношение:

$$T\Delta S = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (2.31)$$

Ранее было показано, что для изобарных процессов ( $P = \text{const}$ )



$$\Delta U + P\Delta V = \Delta H.$$

Поэтому уравнение (2.30) может быть представлено в виде

$$T\Delta S \geq \Delta H \text{ или } \Delta H - T\Delta S \leq 0. \quad (2.32)$$

Далее раскроем смысл величины  $(\Delta)$ , обозначая начальное состояние системы индексом (1), а конечное – (2).

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) \leq 0$$

$$\text{или } H_2 - H_1 - TS_2 + TS_1 \leq 0. \quad (2.33)$$

Сгруппируем члены данного уравнения с учетом начального и конечного состояния системы

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \leq 0.$$

Введем новую функцию

$$G = H - TS \quad (2.34)$$

и получаем

$$G_2 - G_1 \leq 0, \text{ т. е. } \Delta G \leq 0. \quad (2.35)$$

Функция  $G$  является функцией состояния системы и называется свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом. Именно свободная энергия Гиббса является критерием направленности процесса и равновесия в неизолированной системе при изобарно-изотермических условиях. Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности протекания процесса.

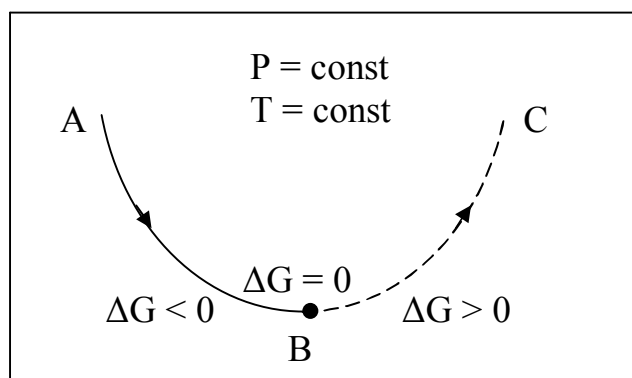


Рис. 2.6. Изменения энергии Гиббса при протекании процесса:

*AB – самопроизвольный процесс;*

*B – состояние равновесия  $G = G_{min}$ ;*

*BC – мыслимый несамопроизвольный процесс*

В соотношении  $\Delta G \leq 0$  содержатся два критерия.

1. Критерий направления самопроизвольного протекания химических реакций при  $P, T = \text{const}$ . Условием принципиальной возможности протекания процесса является неравенство

$$\Delta G < 0. \quad (2.36)$$

Иными словами, в системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, самопроизвольно могут протекать только химические реакции, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии Гиббса.

2. Критерий равновесия при постоянных  $T$  и  $P$  выражается равенством

$$\Delta G = 0. \quad (2.37)$$

Это означает, что при обратимых химических реакциях энергия Гиббса остается постоянной, а в состоянии равновесия система имеет минимальное значение  $G$ , т. е.  $G = G_{\min}$ .

На рис. 2.6 приведена зависимость, характеризующая изменение энергии Гиббса при протекании процесса.

Таким образом, в неизолированной системе при изобарно-изотермических условиях ( $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$ ) критерием направления протекания процесса и критерием равновесия является энергия Гиббса.

### **2.8. Энтальпийный и энтропийный факторы и направление процесса**

Изменение энергии Гиббса для химических реакций определяют из соотношения

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (2.38)$$

Это уравнение является одним из основных уравнений химической термодинамики, так как связывает возможность протекания химической реакции ( $\Delta G$ ) с происходящими при этом изменениями  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

Проанализируем уравнение (2.38) более подробно. Величина  $\Delta G$  зависит от двух слагаемых, которые можно рассматривать как два прямо противоположных фактора:

1. Энтальпийный фактор ( $\Delta H$ ) характеризует стремление частиц к объединению за счет образования более прочных связей, что приводит к уменьшению энтальпии системы, т. е. значение  $\Delta H < 0$ .

2. Энтропийный фактор ( $T \cdot \Delta S$ ) отражает стремление частиц к разьединению, к беспорядку, что приводит к увеличению энтропии, т. е. значение  $\Delta S > 0$ . Этот фактор проявляется тем значительнее, чем выше температура.

Соотношение двух этих факторов ( $\Delta H$  и  $T \cdot \Delta S$ ) определяет знак изменения свободной энергии Гиббса, а следовательно, и возможность самопроизвольного протекания процесса при заданных  $T$  и  $P$ .

В общем случае, в соответствии с уравнением (2.38), самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, т. е. когда  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ .

При других сочетаниях характера изменений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  возможность процесса определяет либо энтальпийный, либо энтропийный фактор.

Рассмотрим соотношение между  $\Delta H$  и  $T \cdot \Delta S$ , определяющее знак  $\Delta G$  при протекании экзотермической и эндотермической реакции.

Для экзотермической реакции  $\Delta H < 0$ , а условием самопроизвольного протекания химической реакции является  $\Delta G < 0$ , что возможно только при реализации следующего соотношения:

$$|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|. \quad (2.39)$$

Другими словами возможность протекания экзотермической реакции ( $\Delta G < 0$ ) определяется действием энтальпийного фактора, которое перекрывает противодействие энтропийного фактора. Следовательно, энтальпийный фактор имеет доминирующее значение при низких температурах.

Для эндотермической реакции  $\Delta H > 0$  соотношение

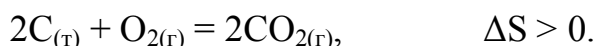
$$|\Delta H| < |T \cdot \Delta S| \quad (2.40)$$

обеспечивает отрицательные значения  $\Delta G$  и свидетельствует о том, что возможность самопроизвольного протекания любой эндотермической реакции определяется энтропийным фактором, который играет решающую роль при высоких температурах.

### Влияние температуры на направление процесса

Согласно уравнению (2.38) влияние температуры на изменение энергии Гиббса реакции ( $\Delta G$ ) определяется знаком и величиной  $\Delta S$ .

Для химических реакций, протекающих с увеличением энтропии, например



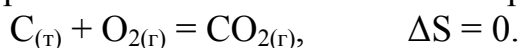
Повышение  $T$  приводит к увеличению отрицательного значения  $\Delta G$ , т. е. высокотемпературный режим благоприятствует протеканию процесса.

Напротив, если при химической реакции происходит уменьшение энтропии



то с повышением температуры отрицательное значение  $\Delta G$  уменьшается. Следовательно, в этом случае высокотемпературный режим препятствует протеканию процесса.

Если же при протекании реакции энтропия системы не изменяется, то значение  $\Delta G$  практически не зависит от температуры.



### Стандартная энергия Гиббса образования соединения

Энергия Гиббса образования соединения ( $\Delta G_f$ ) – это изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моль вещества из простых веществ.

Энергия Гиббса образования простых веществ принимается равной нулю, т. е.  $\Delta G_f = 0$ .

Принимая во внимание, что энергия Гиббса является функцией состояния системы, изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для химической реакции можно рассчитывать, используя следствие из закона Гесса (уравнение 2.20):

$$\Delta G = \sum \nu_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_f - \sum \nu'_{\text{исх.}} \cdot \Delta G_f, \quad (2.41)$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса для химической реакции, кДж;

$\Delta G_f$  – энергия Гиббса образования всех компонентов (исходных веществ и продуктов реакции, кДж/моль).

Однако уравнение (2.41) не позволяет проводить сравнение процессов, протекающих в различных условиях ( $T$ ,  $P$ ). Это становится возможным, если значения  $\Delta G_f$  будут приведены к определенным условиям, в частности, к стандартным условиям.

Под стандартной энергией Гиббса образования соединения ( $\Delta G_{f,298}^0$ ) понимают изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моль вещества, находящегося в стандартном состоянии  $T = 25^\circ\text{C}$  (298 K) и  $P = 1$  атм (101,3 кПа) из соответствующих простых веществ.

Это определение подразумевает, что стандартная энергия образования простого вещества, устойчивого в стандартных условиях, равна нулю ( $\Delta G_{f,298}^0 = 0$ ).

В качестве примера в табл. 2.2. приведены значения  $\Delta G_{f,298}^0$  для некоторых известных веществ.

Для химической реакции, протекающей в стандартных условиях, изменение стандартной энергии Гиббса определяется соотношением

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \nu_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_{f,298}^0 - \sum \nu'_{\text{исх.}} \cdot \Delta G_{f,298}^0, \quad (2.42)$$

т. е.  $\Delta G_{f,298}^0$  равно разности между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ.

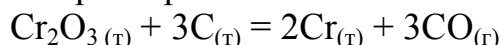
Однако величина стандартной энергии Гиббса химической реакции  $\Delta G_{f,298}^0$  не может быть критерием самопроизвольного протекания химического процесса в условиях, отличных от стандартных. Для оценки

процессов, протекающих в реальных условиях ( $P = 1$  атм. и  $T \neq 298$  К), используют величину  $\Delta G_T^0$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (2.43)$$

где  $H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ , соответственно, тепловой эффект химической реакции и её изменение энтропии при стандартных условиях.

**Пример 6.** Определить направление самопроизвольного протекания химической реакции карботермического восстановления хрома



при 298 К и 1500 К (табл. 2.4).

Решение.

Критерием направленности химической реакции является свободная энергия Гиббса, а условие самопроизвольного протекания определяется соотношением

$$\Delta G < 0.$$

Поэтому для ответа на поставленный вопрос необходимо определить изменение свободной энергии Гиббса химической реакции.

1.  $T = 298$  К отвечает стандартным условиям, поэтому величину  $\Delta G_{298}^0$  рассчитаем исходя из  $\Delta G_{f,298}^0$  для реагирующих веществ по уравнению (2.41)

$$\Delta G_{298}^0 = (3 \cdot \Delta G_{f,298\text{CO}}^0 + 2 \cdot \Delta G_{f,298\text{Cr}}^0) - (\Delta G_{f,298\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + 3 \cdot \Delta G_{f,298\text{C}}^0),$$

но  $\Delta G_{f,298(\text{Cr})}^0 = 0$  и  $\Delta G_{f,298(\text{C})}^0 = 0$  (простые вещества),

то  $\Delta G_{298}^0 = 3 \cdot \Delta G_{f,298\text{CO}}^0 - \Delta G_{f,298\text{Cr}_2\text{O}_3}^0$ .

$$\Delta G_{298}^0 = 3 \cdot (-137,2) - (-1059,0) = -411,6 + 1059,0 = 647,4 \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 647,4 \text{ кДж.}$$

2.  $T = 1500$  К. В условиях, отличных от стандартных, расчет величины  $\Delta G_T^0$  проводят по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0.$$

Таблица 2.4

Справочные данные

Вещество	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$\text{C}_{(\text{т})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$	$\text{Cr}_{(\text{т})}$
$\Delta G_{f,298}^0$	- 1059,0	0	- 137,2	0
$\Delta H_{f,298}^0$	- 1140,6	0	- 110,5	0
$\Delta S_{298}^0$	81,2	5,7	197,7	23,6

Рассчитаем тепловой эффект данной реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^0 = (3 \cdot \Delta H_{f,298CO}^0 + 2 \cdot \Delta H_{f,298Cr}^0) - (\Delta H_{f,298Cr_2O_3}^0 + 3 \cdot \Delta H_{f,298C}^0);$$

$$\Delta H_{298}^0 = 3 \cdot \Delta H_{f,298CO}^0 - \Delta H_{f,298Cr_2O_3}^0;$$

$$\Delta H_{298}^0 = 3 \cdot (-110,5) - (-1140,6) = -331,5 + 1140,6 = 809,1 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298}^0 > 0, \text{ т. е. реакция эндотермическая.}$$

Определим изменение энтропии при стандартных условиях:

$$\Delta S_{298}^0 = (3 \cdot S_{298CO}^0 + 2 \cdot S_{298Cr}^0) - (S_{298Cr_2O_3}^0 + 3 \cdot S_{298C}^0);$$

$$\Delta S_{298}^0 = (3 \cdot 197,7 + 2 \cdot 23,6) - (81,2 + 3 \cdot 5,7) = (593,1 + 47,2) - (81,2 + 17,1) = 640,3 - 98,3 = 542,0 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_{298}^0 > 0, \text{ т. е. реакция сопровождается увеличением энтропии системы.}$$

Рассчитаем изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_T^0$ ) химической реакции, при 1500 К и получим

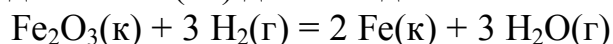
$$\Delta G_{1500}^0 = 809,1 \text{ (кДж)} - 1500 \text{ (К)} \cdot 542,0 \text{ (Дж/К)} = 809,1 \text{ (кДж)} - 1500 \cdot 542,0 \text{ (Дж)}.$$

Как видно, члены этого уравнения имеют различную единицу размерности, поэтому предварительно приводим их к одной размерности, принимая во внимание, что 1 кДж = 1000 Дж, тогда имеем

$$\Delta G_{1500}^0 = 809,1 - 1500 \cdot \frac{542,0}{1000} = 809,1 - 813,0 = -3,9 \text{ кДж}.$$

$\Delta G_{1500}^0 < 0$ , значит, при 1500 К данная реакция самопроизвольно протекает.

**Пример 7.** Установите, возможно ли при температуре 298 К восстановление оксида железа (III) до свободного металла по уравнению



при стандартных состояниях.

Решение.

В таблице 2.5 стандартных энтальпий образования и энтропий веществ найдем значения  $\Delta_f H^0$ ,  $S^0$  при  $T = 298 \text{ К}$  для исходных веществ и продуктов реакций.

Таблица 2.5

Стандартные энтальпии, энтропии веществ

Вещество	$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль·К)
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$	-821,3	89,8
$\text{H}_2(\text{г})$	0	130,6
$\text{Fe}(\text{к})$	0	27,15
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-247,7	188,8

Рассчитаем стандартные энтальпию и энтропию реакции.

$$\Delta H^0 = 3 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})}^0 - \Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 3(-241,7) - (-821,3) = 96,2 \text{ кДж};$$

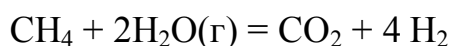
$$\Delta S^0 = (2 S_{\text{Fe}}^0 + 3 S_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})}^0) - (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 3 S_{\text{H}_2}^0) = (2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 188,8) - (89,8 + 3 \cdot 130,6) = 139,1 \text{ Дж/К}.$$

Стандартная энергия Гиббса реакции равна

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = 96200 - 298 \cdot 139,1 = 5478 \text{ Дж} = 5,478 \text{ кДж}.$$

При  $T = 298 \text{ К}$  невозможно восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$  водородом до свободного металла, так как  $\Delta G^0 > 0$ , реакция будет протекать в обратном направлении.

**Пример 8.** Определите температуру начала самопроизвольного процесса



при стандартных условиях. Зависимостью  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от температуры пренебречь.

Решение.

Определим энтальпию и энтропию реакции (по закону Гесса) при  $298 \text{ К}$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 4 \Delta_f H_{\text{H}_2}^0 - \Delta_f H_{\text{CH}_4}^0 - 2 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})}^0 = \\ &= -396,3 + 4 \cdot 0 - (-74,85) - 2(-241,84) = 162,23 \text{ кДж}; \\ \Delta S^0 &= S_{\text{CO}_2}^0 + 4 S_{\text{H}_2}^0 - S_{\text{CH}_4}^0 - 2 S_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})}^0 = \\ &= 213,6 + 4 \cdot 130,6 - 186,19 - 2 \cdot 188,8 = 172,21 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

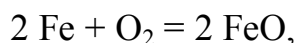
При стандартной температуре

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = 162230 - 298 \cdot 172,21 = 1109000 \text{ Дж} = 110,9 \text{ кДж}.$$

Так как  $\Delta S^0 > 0$  (при  $T = 298 \text{ К}$ ), то при увеличении температуры возрастает энтропийный фактор процесса (увеличивается произведение  $T \Delta S$ ) и может произойти смена знака энергии Гиббса. В момент равновесия  $\Delta G^0 = 0$ , а температура  $T_{\text{равн}} = \Delta H^0 / \Delta S^0 = 162230 / 172,21 = 942 \text{ К}$ .

Следовательно, при  $T > 942 \text{ К}$  и стандартном состоянии реагентов реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

**Пример 9.** Напишите уравнение стандартной константы равновесия  $K^0$  и вычислите её значение для окисления железа кислородом при  $1000 \text{ К}$



считать стандартную энергию Гиббса независимой от температуры.

Решение.

$$\text{При } 298 \text{ К } \Delta G_{\text{FeO}}^0 = -244,3 \text{ кДж/моль}.$$

Для указанной реакции выражение константы равновесия имеет следующий вид

$$K^0 = 1/\tilde{p}^{O_2},$$

где  $\tilde{p}^{O_2}$  – относительное парциальное давление кислорода.

Константа равновесия связана со стандартным изменением энергии Гиббса в реакции выражением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0.$$

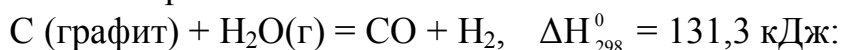
Так как для простых веществ  $\Delta G^0 = 0$ , то для реакции

$$\Delta G^0 = 2 \Delta G_{FeO}^0 = 2(-244,3) = -488,6 \text{ кДж}.$$

Определяем  $K^0$

$$\ln K^0 = \Delta G^0/RT = 488600/8,314 \cdot 1000 = 58,7683; \quad K^0 = 3,33 \cdot 10^{25}.$$

**Пример 10.** На основании принципа Ле Шателье–Брауна укажите, как сместится равновесие в системе



а) при уменьшении температуры;

б) при уменьшении давления.

Решение.

Направление смещения подчиняется следующему принципу: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, чтобы ослабить оказанное воздействие.

Уменьшение температуры происходит при отводе тепла, поэтому система должна возместить этот отвод, вследствие этого равновесие сместится в сторону процесса с выделением тепла. Обсуждаемый процесс идет в прямом направлении с поглощением тепла (эндотермический), выделение тепла будет наблюдаться, если процесс пойдет в обратном направлении. Следовательно, при уменьшении температуры равновесие сместится в сторону исходных веществ (экзотермический процесс).

При уменьшении давления система должна его увеличить за счет увеличения общего числа молей газообразных веществ, т. е. сместится в сторону продуктов реакции.

### Значение второго начала термодинамики

Второе начало термодинамики, так же как и первое начало термодинамики, является результатом обобщения опыта практической деятельности человечества и, следовательно, опирается на огромный экспериментальный материал, который классифицирован и формулируется в виде постулата.

Если первое начало термодинамики позволяет определять только энергетические балансы процессов (химических реакций, фазовых превращений и т. д.), то второе начало термодинамики дает как качествен-



ную, так и количественную характеристику этих процессов, рассматривает закономерности их протекания.

Так, с одной стороны, второе начало термодинамики позволяет устанавливать принципиальную возможность протекания процессов при определенных условиях (качественная характеристика процессов), что имеет первостепенное значение для получения новых материалов и совершенствования известных технологических процессов.

С другой стороны, второе начало термодинамики рассматривает вопрос о направлении процессов, т. е. позволяет определить условия их самопроизвольного протекания.

И, наконец, с помощью второго начала термодинамики можно получить количественную характеристику процесса: провести расчеты равновесий. Подобные расчеты, например для химических реакций, предполагают определение соотношения концентраций реагентов (исходных веществ и продуктов реакции) в состоянии равновесия, установление влияния температуры и давления на это равновесное состояние. В конечном итоге, задача расчета равновесия сводится к определению условий (температура и давление), при которых достигается максимальный выход продукта реакции, что имеет уже практическое значение, т. к. позволяет сознательно управлять процессом в реальных условиях промышленного производства.

Таким образом, завершено рассмотрение теоретической части раздела «Энергетика химических процессов»

## **2.9. Альтернативные источники энергии**

Увеличивающееся загрязнение окружающей среды, нарушение теплового баланса атмосферы постепенно приводят к глобальным изменениям климата. Дефицит энергии и ограниченность топливных ресурсов с всё нарастающей остротой показывают неизбежность перехода к нетрадиционным, альтернативным источникам энергии. Они экологичны, возобновляемы, основой их служит энергия Солнца и Земли. По некоторым данным суммарное потребление тепловой энергии в мире составляет 200 млрд кВтч в год, эквивалентно 36 млрд тонн условного топлива. В России общее потребление топлива составляет около 5 % мирового энергобаланса.

Геологические запасы органического топлива в мире более 80 % приходится на долю угля. По данным экспертов, в начале XXI века добыча нефти и природного газа начнёт сокращаться: их доля в топливно-энергетическом балансе снизится к 2020 году с 66,6 % до 20 %. На долю гидроэнергетики приходится всего 1,5 % общего производства энергии

в мире и она может играть только вспомогательную роль. Таким образом, ни органическое топливо, ни гидроэнергия не могут решить проблемы энергетики в перспективе.

К так называемым нетрадиционным источникам энергии относится тепло Земли (геотермальная энергия), Солнца (в том числе энергия ветра, морских волн, тепла морей и океанов), а также «малая» гидроэнергетика: морские приливы и отливы, биогазовые, теплонасосные установки и другие преобразователи энергии.

Но только возобновляемые источники энергии могут представлять реальную альтернативу традиционным технологиям сегодня и в перспективе.

*Солнечная энергия.* Общее количество солнечной энергии, достигающее поверхности Земли в 6,7 раз больше мирового потенциала ресурсов органического топлива. Использование только 0,5 % этого запаса могло бы полностью покрыть мировую потребность в энергии на тысячелетия. На Севере технический потенциал солнечной энергии в России (2,3 млрд тонн условного топлива в год) приблизительно в 2 раза выше сегодняшнего потребления топлива. Летом в средней полосе Европы производительность тепловых коллекторов с 1 м<sup>2</sup> может достигать 50–60 литров воды в день, нагретой до температуры 60–70 градусов. В Израиле 80 % воды нагревается с помощью солнечной энергии. Основными странами-потребителями солнечной энергии являются Швеция, Дания, Германия, Австрия, Израиль.

*Ветровая энергия.* В России валовой потенциал ветровой энергии – 80 трлн кВтч в год. Потенциала солнечной радиации и ветровой энергии в принципе достаточно для нужд энергопотребления страны и ее регионов. К недостаткам этих видов энергии можно отнести нестабильность, цикличность и неравномерность распределения по территории, поэтому использование солнечной и ветровой энергии требует, как, правило, аккумулялирования тепловой, электрической или химической энергии. Однако возможно создание комплекса электростанций, которые отдавали бы энергию непосредственно в единую энергетическую систему, что дало бы огромные резервы для непосредственного энергопотребления.

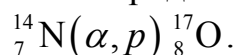
Наиболее стабильным источником может служить геотермальная энергия. Валовой мировой потенциал геотермальной энергии в земной коре на глубине до 10 км оценивается в 18000 трлн тонн условного топлива, что в 1700 раз больше мировых геологических запасов органического топлива. В России ресурсы геотермальной энергии только в верхнем слое коры глубиной 3 км составляют 180 трлн тонн условного топлива. Использование только около 0,2 % этого потенциала могло бы покрыть потребность страны в энергии. Вопрос только в рациональном,

рентабельном и экологически безопасном использовании этих ресурсов. Именно из-за того, что эти условия до сих пор не соблюдались при попытках создания в стране опытных установок по использованию геотермальной энергии, мы сегодня не можем индустриально освоить такие несметные запасы энергии.

Тезис «водород – топливо будущего» звучит всё чаще. И это уже не научная фантастика, а реальность. Ведь водородные технологии, во-первых, очень перспективны, а в дальнейшем они станут дешевле, нежели органическое топливо, а, во-вторых, водородное топливо гораздо чище, чем бензин. Считается, что лишь водород, выработанный экологически чистым способом, действительно, обеспечит нам чистую планету.

## 2.10. Ядерные реакции и ядерная энергия

Первая ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом в 1919 г., превратившим азот в кислород по ядерной реакции



Масса частиц, из которых состоит гелий, в изолированном состоянии составляет электроны ( $2 \cdot 0,00055$ ) + протоны ( $2 \cdot 1,0076$ ) + нейтроны ( $2 \cdot 1,0089$ ) = 4,0341.

В компактном состоянии масса гелия-4 равна 4,0039. Это уменьшение в 0,0302 единицы массы называется *дефектом массы*; ее энергетический эквивалент в соответствии с уравнением Эйнштейна составляет

$$E = \frac{0,032}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 4,512 \cdot 10^{-12} \text{ Дж/атом} = 28,12 \text{ МэВ}.$$

Эта огромная величина ядерной энергии связи и служит основой ядерной энергетики.

Ядерных реакций с этого времени осуществлено великое множество. Важнейшие типы приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6

Типы ядерных реакций

$(\alpha, n)$ – реакции	${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{30}_{15}\text{P} + {}^1_0\text{n}$
$(\alpha, p)$ – реакции	${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{P} + {}^1_1\text{p}$
$(n, \alpha)$ – реакции	${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{24}_{11}\text{Na} + {}^4_2\text{He}$
$(n, p)$ – реакции	${}^{35}_{17}\text{Cl} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{35}_{16}\text{S} + {}^1_1\text{p}$
$(n, \gamma)$ – реакции	${}^{59}_{27}\text{Co} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{60}_{27}\text{Co} + \gamma$

В результате ядерных реакций образовались все элементы Вселенной. Излучаемая энергия Солнца поддерживается азотно-углеродным синтезом гелия:

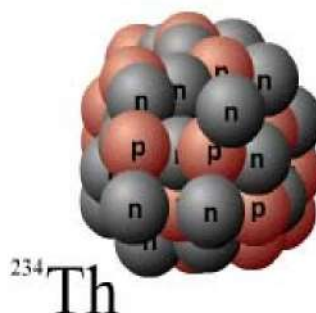
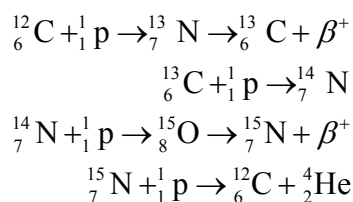


Рис. 2.7. Модель ядерной реакции получения тория

На рис. 2.7 приведена модель ядерной реакции получения изотопа тория.

На рис. 2.8 приведена зависимость энергии связи от атомного числа для различных элементов. Видно, что максимум устойчивости приходится на массовое число  $\sim 50$ . Это означает, что ядра легких элементов при слиянии достигают большей устойчивости (ядерный синтез), а ядра тяжелых элементов подвержены радиоактивному распаду или ядерному делению на два (три) фрагмента.

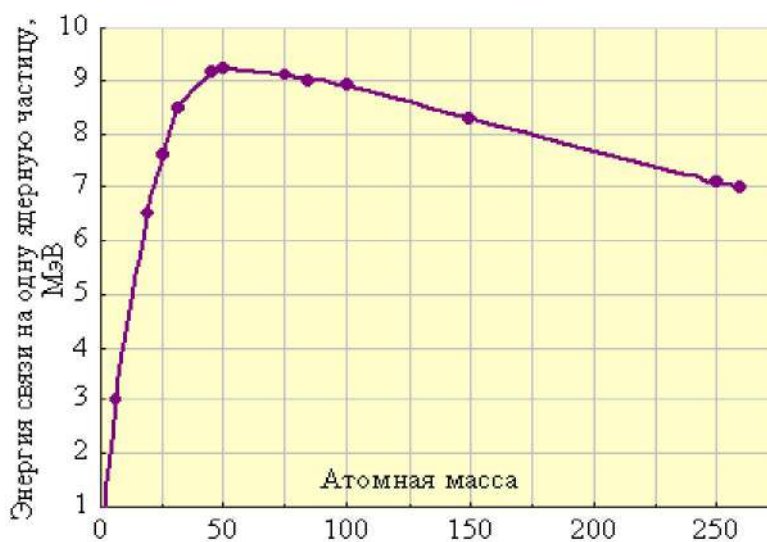


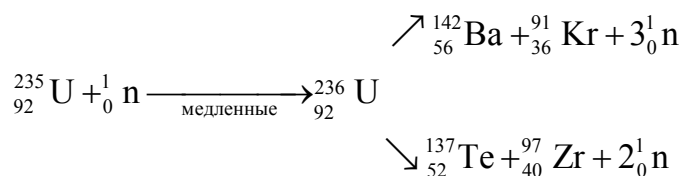
Рис. 2.8. Ядерная энергия связи

Ядерное деление используется для создания ядерного оружия или ядерных реакторов, в которых ядерные реакции поддаются управлению и которые являются основой атомных электрических станций (АЭС).



*Рис. 2.9. Атомная бомба – самое страшное современное оружие*

Атомные бомбы, взорванные над Хиросимой и Нагасаки, состояли из двух докритических масс урана-235, которые при соединении превысили критическую массу. При этом поток нейтронов, взаимодействуя с ураном-235, образовал неустойчивый изотоп урана-236, способный к ядерному делению на осколочные ядра и выделению до трех нейтронов на атом.

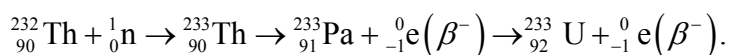
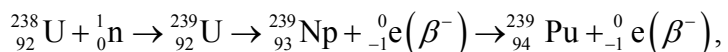


В среднем при делении неустойчивого урана-236 образуются 2–4 нейтрона, что обеспечивает цепной механизм реакции ядерного деления. Такая ядерная реакция возможна с участием медленных (тепловых) нейтронов с энергией 5–10 эВ. Нейтроны с высокой энергией замедляются большой (критической) массой урана (в атомной бомбе) или специальными замедлителями (графит, тяжелая вода) и поглотителями нейтронов (бор, кадмий) в атомных реакторах. Это позволяет поддерживать скорость образования нейтронов в пределах, необходимых для выделения энергии, заданной конструкцией реактора.



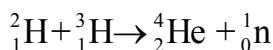
*Рис. 2.10. Атомная электростанция*

Малое содержание природного изотопа урана-235 привело исследователей к необходимости использования других, более доступных делящихся ядер в реакторах-размножителях:



Изотопы  ${}^{239}_{94}\text{Pu}$  и  ${}^{233}_{92}\text{U}$  пригодны в качестве ядерного горючего.

Вторым направлением в ядерной энергетике является *ядерный синтез*, подобный происходящему на Солнце в азотно-углеродном цикле. Ядерный синтез предпочтителен по двум причинам: легкие изотопы более распространены, а продукты ядерного синтеза нерадиоактивны. Непреодолимым препятствием для мирного осуществления ядерного синтеза гелия по реакции



является ее высокая температура (десятки млн К).

Военный вариант этого синтеза был осуществлен в водородной бомбе, где необходимую начальную температуру создавал атомный взрыв



Проблема получения термоядерной энергии, несмотря на научные достижения, далека от практической реализации.

### 2.11. Измерение радиоактивности и радиационная защита

Активность источника радиоактивности измеряется в кюри (Ки); активность в 1 Ки соответствует  $3,7 \cdot 10^{10}$  ядерных распадов, которые происходят в 1 г радия за 1 с. Поскольку радиационное воздействие зависит не только от активности источника, но также от энергии и проникающей способности излучения, то для измерения дозы излучения используют еще две единицы – *рад* и *бэр*. Рад – аббревиатура английского radiation absorbed dose (поглощенная доза излучения) – соответствует поглощению 1 кг вещества энергии излучения 0,01 Дж. Поскольку разные виды излучения неодинаково воздействуют на организм, то действие излучения оценивают в бэрах (биологический эквивалент рентгена), представляющих собой произведение поглощенной дозы излучения (в радах) на коэффициент качества излучения (КК).

Еще одна единица – *рентген*, по сути – соответствует раду. Эквивалентная доза излучения (в бэрах) равна поглощенной дозе излучения (в радах) · КК.

КК принят равным единице для бета- и  $\gamma$ -лучей и десяти для альфа-лучей.

В среднем ежегодно на человека приходится 0,1–0,2 бэр фонового излучения Земли и космических лучей. В зависимости от места жительства это фоновое излучение может заметно меняться. Как уже упомина-

лось, наиболее опасными оказываются источники внутреннего облучения, основными из которых являются  $^{14}\text{C}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , а наиболее вредным –  $^{90}\text{Sr}$ , поскольку заметная его часть концентрируется в скелете и медленно выводится из организма.

Использование радиоактивных материалов требует определенной системы радиационной защиты персонала и населения. Проблема усугубляется тем, что радиоактивные материалы и радиоактивные отходы невозможно ликвидировать, их необходимо складировать. Особые трудности создают жидкие радиоактивные отходы, образующиеся при обработке судовых ядерных двигателей и переработке ядерного горючего. До сих пор экологические службы не признали надежным ни один из разработанных способов длительного хранения радиоактивных отходов, включая наиболее перспективное складирование в виде стеклообразных и керамических блоков в специально оборудованных подземных хранилищах.

Работать с радиоактивными препаратами можно только в специально оборудованных радиохимических лабораториях (рис. 2.11).



*Рис. 2.11. При работе вблизи радиоактивного излучения необходима защита*

### **Итак, выделим основные моменты**

1. Термодинамика – это наука, изучающая общие законы взаимного превращения энергии из одной формы в другую.
2. Химическая термодинамика изучает тепловые эффекты химических процессов, выясняет принципиальную возможность самопроизвольного их протекания и характеризует условия, при которых химические процессы могут находиться в состоянии равновесия.
3. Термодинамическая система (далее просто система) – это отдельное тело или совокупность тел, которые фактически или мысленно

могут быть выделены из окружающей среды. При этом имеются в виду макроскопические системы, т. е. системы, состоящие из очень большого числа отдельных частиц.

4. Изолированная система полностью отделена от своего окружения, т. е. не обменивается с ним ни веществом, ни энергией.

5. Энергия – это способность совершать работу.

6. Для любой термодинамической функции состояния  $X$  ее изменение определяется выражением

$$\Delta X = X_{\text{конечн}} - X_{\text{начальн.}}$$

Это изменение  $\Delta X$  не зависит от пути, по которому осуществляется изменение состояния системы, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

7. Работа, выполняемая химической системой, определяется выражением

$$A = - P \Delta V.$$

8. Молярная теплоемкость  $C_m$  вещества – это энергия, необходимая для повышения температуры одного моля данного вещества на один кельвин.

9. Первый закон термодинамики математически записывается так:

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

10. Закон сохранения энергии утверждает, что энергия не может ни создаваться, ни исчезать.

11. Теплота, поглощаемая системой при постоянном объеме, равна изменению внутренней энергии системы  $Q_v = \Delta U$ .

12. Теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, равна изменению энтальпии системы  $\Delta H = Q_p$ .

13. Изменение энтальпии  $\Delta H$  определяется выражением

$$\Delta H = H_2 - H_1:$$

а) если  $\Delta H$  отрицательно, реакция называется экзотермической;

б) если  $\Delta H$  положительно, реакция называется эндотермической.

14. Стандартная молярная энтальпия реакции – это изменение энтальпии на моль реакции, описываемой ее стехиометрическим уравнением, при стандартных условиях. Стандартные условия – это температура 298 К и 1 атм. Стандартная молярная энтальпия при 298 К имеет обозначение  $\Delta H_m^0$  (298 К).

15. Стандартная молярная энтальпия образования любого свободного элемента равна нулю,  $\Delta H_{\text{обр, м}}^0$  (298 К, элемент) = 0.



16. Для большинства реакций нейтрализации сильной кислоты сильным основанием (щелочью)  $\Delta H_{n, m}^0 (298 \text{ K}) = -57,1 \text{ кДж/моль}$ .

17. Для экспериментального определения изменений энтальпии, изменений внутренней энергии и теплоемкостей используются калориметры:

а) калориметрическая бомба (бомбовый калориметр) используется для определения изменения внутренней энергии, которым сопровождается реакция горения;

б) пламенный калориметр используется для определения энтальпий сгорания летучих органических жидкостей.

18. Энергия, необходимая человеческому организму для его жизнедеятельности, обеспечивается наличием жиров, белков и углеводов в потребляемой пище и напитках.

19. Закон Гесса: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути протекания процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы».

Этот закон выполняется только при соблюдении следующих условий:

- при химической реакции объем или давление постоянны;
- температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

20. Наиболее употребительной формулировкой закон Гесса является термодинамическое уравнение

$$\Delta H = \sum \nu \cdot \Delta H_{f \text{ прод.}} - \sum \nu' \cdot \Delta H_{f \text{ исх.}}$$

которое позволяет определять энтальпию химической реакции как разность суммарной энтальпии образования реагентов.

21. Стандартная энтальпия диссоциации связи – это изменение энтальпии, которым сопровождается разрыв одного моля связей при условии, что исходные молекулы и их фрагменты находятся в своих стандартных состояниях при температуре 298 К и давлении 1 атм.

22. Стандартная молярная энтальпия решетки – это изменение энтальпии, которым сопровождается образование одного моля кристаллического ионного соединения из входящих в него газообразных ионов в их стандартных состояниях.

23. Второе начало термодинамики: «Теплота самопроизвольно не может переходить от холодного тела к горячему».

Второе начало термодинамики постулирует существование новой функции состояния системы – энтропии (S).

Одной из форм математической записи второго начала термодинамики является равенство–неравенство Клаузиуса

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}.$$

24. Стандартное молярное изменение энтропии в химической реакции определяется выражением

$$\Delta S_m^0 = \Delta S_m^0(\text{продукты}) + \Delta S_m^0(\text{реагенты}).$$

25. Функция  $G$  является функцией состояния системы и называется свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом.

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

Это уравнение является одним из основных уравнений химической термодинамики, так как связывает возможность протекания химической реакции ( $\Delta G$ ) с происходящими при этом изменениями  $H$  и  $S$ .

26. Величина  $\Delta G$  зависит от двух слагаемых, которые можно рассматривать как два прямо противоположных фактора:

1. энтальпийный фактор ( $\Delta H$ ) характеризует стремление частиц к объединению за счет образования более прочных связей, что приводит к уменьшению энтальпии системы, т. е. значение  $\Delta H < 0$ ;

2. энтропийный фактор ( $T \cdot \Delta S$ ) отражает стремление частиц к разьединению, к беспорядку, что приводит к увеличению энтропии, т. е. значение  $\Delta S > 0$ . Этот фактор проявляется тем значительнее, чем выше температура.

27. Свободная энергия Гиббса является критерием направленности процесса и равновесия в неизолированной системе при изобарно-изотермических условиях.

28. Реакция может протекать самопроизвольно только при условии  $\Delta G < 0$ .

29. Для системы, находящейся в состоянии динамического равновесия,  $\Delta G^0 = 0$ .

30. Энергия Гиббса является функцией состояния системы, изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для химической реакции можно рассчитывать, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta G = \sum v_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_f - \sum v'_{\text{исх.}} \cdot \Delta G_f,$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса для химической реакции, кДж;

$\Delta G_f$  – энергия Гиббса образования всех компонентов (исходных веществ и продуктов реакции, кДж/моль).

31. Нетрадиционными источниками энергии является тепло Земли (геотермальная энергия), Солнца (в том числе энергия ветра, морских волн, тепла морей и океанов), а также «малая» гидроэнергетика: мор-

ские приливы и отливы, биогазовые, теплонасосные установки и другие преобразователи энергии.

32. Ядерное деление используется для создания ядерного оружия или ядерных реакторов, в которых *ядерные реакции* поддаются управлению и которые являются основой атомных электрических станций (АЭС).

### **Вопросы и задания к семинару по теме «Энергетика химических процессов»**

1. Понятие термодинамической системы. Параметры, определяющие состояние системы. Термодинамический процесс. Первое начало термодинамики, его сущность и формулировка. Понятие теплоты и работы. Изменение внутренней энергии.

2. Термодинамические процессы: изотермический, изобарный и изохорный. Применение первого начала термодинамики к изохорному процессу и изобарному процессам. Энтальпия (теплосодержание) системы и ее физический смысл.

3. Термохимия. Тепловой эффект химической реакции. Экзотермические и эндотермические реакции. Взаимосвязь теплового эффекта с изменением энтальпии химических реакций.

4. Термохимические уравнения. Закон Гесса и следствие из него. Теплота (энтальпия) образования простых и сложных веществ. Стандартное состояние вещества. Стандартная теплота образования вещества. Термохимические расчеты.

5. Термодинамические процессы: самопроизвольные и несамопроизвольные, обратимые и необратимые. Второе начало термодинамики, его сущность и формулировка. Энтропия – функция состояния. Математическая форма записи второго начала термодинамики.

6. Критерий направленности и равновесия в изолированных системах. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Изменение энтропии при фазовых превращениях и в химических реакциях. Статистическое обоснование второго начала термодинамики.

7. Самопроизвольные процессы в неизолированных системах. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) и ее физический смысл. Характер изменения энергии Гиббса, направление протекания процесса и условие состояния равновесия.

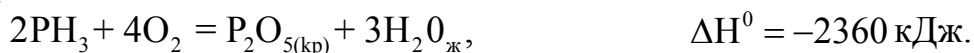
8. Изменение энергии Гиббса для химической реакции (основное уравнение химической термодинамики). Характеристика энтропийного и энтальпийного факторов. Влияние соотношения этих факторов на самопроизвольное протекание экзо- и эндотермических реакций.

9. Стандартная энергия Гиббса. Вычисление  $\Delta G_{\text{т}}^0$ .
10. Альтернативные источники энергии. Водородные разработки.
11. Измерение радиоактивности и радиационная защита.

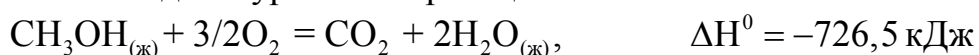
### Задания для самостоятельной работы

1. При восстановлении 2,1 г железа с серой выделяется 3,77 кДж тепла. Рассчитать энтальпию образования сульфида железа.

2. Определить стандартную энтальпию образования  $\text{PH}_3$  исходя из уравнения



3. Исходя из уравнения реакции

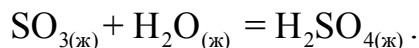


вычислить энтальпию образования метилового спирта.

4. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж тепла. Определить энтальпию образования оксида меди.

5. Написать термохимическое уравнение реакции восстановления оксида хрома (III) алюминием. Сколько тепла выделится, если для реакции взять 1 кг исходной смеси?

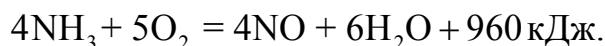
6. Вычислить тепловой эффект образования 200 кг серной кислоты по уравнению



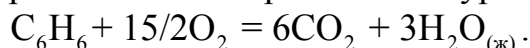
7. Энтальпия образования метана равна  $-74,9$  кДж/моль. Напишите термохимическое уравнение реакции сгорания метана, по которому вычислите, сколько тепла выделится при сгорании 200 л газа при нормальных условиях?

8. При образовании 39,6 г оксида мышьяка (III) из простых веществ выделяется 131 кДж тепла. Запишите термохимическое уравнение, вычислите энтальпию образования оксида мышьяка.

9. Рассчитайте стандартную энтальпию образования аммиака по реакции



10. Реакция горения бензола протекает по уравнению



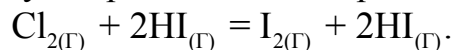
Какое количество тепла выделяется при сгорании 1 м бензола (н.у.)?

11. Напишите термохимическое уравнение растворения оксида меди (II) в соляной кислоте. Сколько тепла выделится при растворении 100 г оксида?

12. При взаимодействии трех моль оксида азота (I) с аммиаком образуется азот и пары воды. При этом выделяется 877,7 кДж тепла. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования оксида азота (I).

13. Энтальпия образования аммиака из азота и водорода равна –46,2 кДж/моль. Сколько литров азота пошло на эту реакцию (н.у.), если в результате выделится 23,1 кДж тепла?

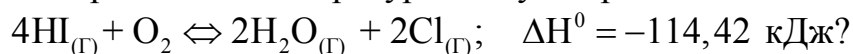
14. Реакция между хлором и йодоводородом идет по уравнению



Зная, что при участии в реакции 1л Cl (н.у.) выделяется 10,47 кДж тепла, вычислите тепловой эффект реакции.

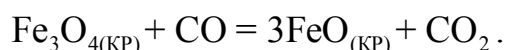
15. Напишите термохимическое уравнение реакции сгорания газообразного этана, используя данные приложения 5, таблица 5.1. (При решении задач этого раздела см. приложение).

16. При какой температуре наступит равновесие системы



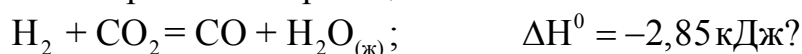
Найдите  $\Delta G^0$  и Кр этой реакции.

17. Восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксидом углерода идет по уравнению



Запишите закон действия масс, вычислите Кр,  $\Delta G^0$  и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно  $\Delta S^0$  в этом процессе?

18. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция?



Запишите закон действия масс реакции. Зная тепловой эффект реакции, определите  $\Delta G^0_{298}$  и Кр этой реакции.

19. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе (запишите закон действующих масс)  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ? Ответ мотивируйте, вычислив  $\Delta G^0$  и Кр прямой реакции.

20. При какой температуре наступит равновесие системы  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$ ;  $\Delta H^0 = -128,05 \text{ кДж}$ .

Запишите закон действия масс и определите Кр при 298 К и 385,5 К.

## МОДУЛЬ 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

### Теоретическая часть

#### 3.1. Скорость химической реакции

Термодинамика изучает лишь состояние системы, она не проследживает путь реакции, поэтому она определяет лишь потенциальную возможность ее протекания в определенном направлении. В уравнениях термодинамики нет такой величины, как время, поэтому она не может описать скорости процессов. Скорость реакции прямо не связана со значением энергии Гиббса ( $\Delta G$ ). Например, термодинамическая вероятность окисления водорода до воды



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды



Однако первая реакция в обычных условиях без катализатора не идет, а вторая реакция протекает практически мгновенно.

Наука о скоростях химических реакций и их механизмах называется химической кинетикой. Скорость химической реакции определяется изменением концентрации какого-либо реагента в единицу времени. Если в какой-то момент времени концентрация какого-либо из реагирующих веществ была  $C_0$  (моль/л), а спустя какое-то время  $t$  (с) уменьшилась до  $C_t$  (моль/л), то в этом промежутке времени реакция протекала со средней скоростью  $V$  (моль/л·с), то есть

$$V = \frac{C_0 - C_t}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} (\Delta t \rightarrow 0) = \frac{dC}{dt}, \quad \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}.$$

Под механизмом реакции в кинетике понимают путь реакции, подробное изменение координат всех частиц в ее ходе, сближение и удаление атомов и радикалов, повороты молекул и их частей, разрыв и образование новых химических связей. В ходе изменения координат атомов происходит и изменение энергии.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов: концентрации реагентов, температуры, катализаторов, степени измельчения (для твердых веществ) или поверхности соприкосновения, а также среды (в основном для реакций, протекающих в растворах), формы реактора (для цепных реакций), интенсивности освещения видимыми

или ультрафиолетовыми лучами (для фотохимических реакций), интенсивности облучения (для радиационных химических реакций) и т. д. Кроме того, важным критерием является природа реагирующих веществ. Мы рассмотрим влияние первых трех факторов.

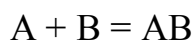
### **3.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов**

Химическая реакция происходит в результате того, что молекулы, атомы или ионы двух и более веществ приходят друг с другом в столкновение во время их неупорядоченного движения. Только в этом случае появляется возможность взаимодействия. Если вещество А взаимодействует с веществом В, образуя вещество АВ, то необходимой предпосылкой для осуществления этой реакции является встреча в один и тот же момент в одной точке пространства молекул А и В. Реакция протекает с большей скоростью, если молекулы чаще встречаются в единице объема раствора или газовой смеси.

Число столкновений, а значит, и скорость реакции зависят от концентрации реагирующих веществ: чем выше концентрация, тем выше скорость. Общую формулировку влияния концентрации на скорость химической реакции дает закон действующих масс (для кинетики), установленный в 1867 году норвежскими исследователями Гульдбергом и Вааге. Для частного случая реакции вытеснения металлов водородом под давлением этот закон был высказан Бекетовым в 1864 году. Закон действующих масс (для кинетики) формулируется следующим образом:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Так для реакции



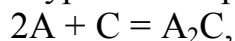
закон действующих масс записывается как

$$V = k[A][B]$$

и носит название «кинетическое уравнение химической реакции», где  $k$  – коэффициент пропорциональности или константа скорости реакции;

$[A]$  и  $[B]$  – концентрации реагирующих веществ.

Если в реакцию вступает несколько молекул одного и того же вещества, то в выражении скорости химической реакции концентрация этого вещества присутствует в степени, соответствующей его стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции



а закон записывается следующим образом:

$$V = k[A]^2[C].$$

Это уравнение особенно наглядно вытекает, если реакцию записать как



В настоящее время закон действующих масс называют законом скорости химической реакции.

Константа скорости реакции имеет физический смысл скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны единице. Обычно при сравнении различных реакций имеют дело не с их абсолютными скоростями, а с константами скоростей реакций.

Эти рассуждения верны лишь в том случае, если реакция элементарная (в одном столкновении участвуют 2 молекулы А и 1 молекула С) и при этом сразу образуется конечный продукт. Если реакция сложная, то скорость зависит не только от концентраций исходных веществ, но и от концентраций промежуточных продуктов и скоростей их расходования, так что обычно коэффициенты в уравнениях химических реакций не совпадают с реальными значениями. Коэффициенты перед формулами исходных веществ в элементарных реакциях носят название «молекулярность» реакции по веществу (А или С, в нашем примере), а их сумма – суммарная (общая) молекулярность простой реакции. Вычисления и наблюдения показывают, что эта сумма не может быть больше трех. Если для какой-либо реакции эта сумма больше трех, то можно утверждать, что реакция сложная. По количеству столкновений в элементарном акте реакции называют моно-, би- и тримолекулярными.

Например, диссоциация молекулярного йода на атомы является мономолекулярной ( $I_2 = 2I$ ), так как в элементарном акте участвует одна молекула. Взаимодействие йода с водородом ( $I_2 + H_2 = 2HI$ ) – бимолекулярная реакция, поскольку в элементарном акте участвуют две молекулы. Вероятность одновременного столкновения трех и более молекул весьма мала, поэтому другие реакции практически не встречаются. Реакции, в уравнения которых входят три и более реагента, обычно протекают через ряд последовательных би- или мономолекулярных стадий.

Важным понятием в химической кинетике является порядок реакции. Он равен сумме показателей степеней концентраций отдельных реагентов в выражении закона действующих масс. Например, реакция диссоциации молекулярного йода на атомы является реакцией первого порядка, т. к. в законе показатель степени концентрации йода равен единице и выражен формулой

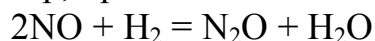
$$V = k [I_2].$$

Вторая реакция (взаимодействия йода с водородом) будет реакцией второго порядка в отношении концентрации водорода и первого порядка в отношении концентрации йода, поскольку



$$V = k [I_2][H_2].$$

Если всегда с точностью можно сказать, что бимолекулярная реакция является реакцией второго порядка, то обратное утверждение верно в редких случаях. Например, при взаимодействии



описывается следующим законом:

$$V = k [NO]^2[H_2],$$

из которого видно, что это реакция третьего порядка. Но это не означает, что она будет тримолекулярной, поскольку протекание ее происходит через несколько последовательных бимолекулярных стадий.

**Пример 1.** Реакция между веществами А и В является простой и выражается уравнением



Начальные концентрации исходных веществ:

$$[A]_0 = 0,3 \text{ моль/л}; [B]_0 = 0,5 \text{ моль/л}.$$

Во сколько раз уменьшилась скорость реакции, когда концентрация вещества В стала равной  $[B] = 0,3 \text{ моль/л}$ ?

Решение.

Запишем по закону действующих масс выражения для начальной и конечной скоростей реакции

$$v_0 = k [A]_0 [B]_0^2; v = k [A][B]^2.$$

Уменьшение скорости составит

$$v_0/v = k [A]_0 [B]_0^2 / (k [A][B]^2) = [A]_0 [B]_0^2 / ([A][B]^2).$$

Для определения конечной концентрации вещества А составим систему уравнений:

$$[A] = [A]_0 - \Delta[A];$$

$$\Delta[A] = 0,5 \Delta[B];$$

$$\Delta[B] = [B]_0 - [B].$$

Выполняем вычисления:

$$\Delta[B] = 0,5 - 0,3 = 0,2 \text{ моль/л};$$

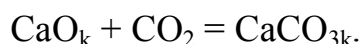
$$\Delta[A] = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$[A] = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль/л}.$$

Получаем  $v_0/v = 0,3 \cdot 0,5 / (0,2 \cdot 0,3) = 2,5$  раз.

Все рассмотренное выше относится к гомогенным процессам. Но следует учитывать особенности гетерогенных реакций, которые протекают на поверхности раздела фаз, поэтому особенностью кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности (S) на скорость реакции, при этом константа скорости  $k = k_s$ .

Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества (не растворы), то их концентрации в уравнении закона действующих масс не учитываются, например



Кинетическое уравнение имеет вид

$$V = k [\text{CO}_2] = k' S[\text{CO}_2],$$

а для реакции



### 3.3. Зависимость скорости от температуры

С ростом температуры увеличивается частота столкновений молекул реагирующих веществ, а, следовательно, скорость реакций. Наоборот, с понижением температуры скорость химических реакций понижается. Установлено, что при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза, при понижении на каждые 10 градусов – уменьшается во столько же раз. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается или уменьшается скорость данной реакции с изменением температуры на 10 градусов, называется температурным коэффициентом реакции. Этот закон был открыт Вант-Гоффом.

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент, а  $T$  – температура до и после изменения условий реакции.

**Пример 2.** Для реакции термического разложения этана получены следующие константы скорости реакции первого порядка:

$$T_1 = 823 \text{ K}, k_1 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; T_2 = 863 \text{ K}, k_2 = 23,1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}.$$

Определить температурный коэффициент реакции  $\gamma$ .

Решение.

По правилу Вант-Гоффа

$$k_2 / k_1 = \gamma^{(T_2 - T_1) / 10}.$$

После логарифмирования получаем

$$\lg \gamma = 10 \lg (k_2 / k_1) / (T_2 - T_1) = 10 \lg (23,1 \cdot 10^5 / 2,5 \cdot 10^5) / (863 - 823) = 0,2307.$$

$$\gamma = 2,41.$$

Высокое увеличение скорости с ростом температуры не может быть объяснено возрастанием общего числа соударений молекул. Из кинетической теории газов вытекает, что скорость движения молекул пропорциональна корню квадратному из температуры, выраженной в градусах Кельвина. Таким образом, повышение температуры от 273

до 373 К должно приводить к возрастанию скорости движения молекул всего лишь в 1,2 раза, так как

$$\frac{V_{373}}{V_{273}} = \frac{\sqrt{373}}{\sqrt{273}} = 1,2.$$

Кинетическая теория газов позволяет вычислить число столкновений между частицами. Оказалось, что если бы каждое столкновение приводило бы к акту взаимодействия, то все реакции должны были бы протекать со скоростью взрыва. На самом деле к актам взаимодействия приводит только незначительное число столкновений. Подавляющее же число соударений является соударениями упругих шаров: молекулы сталкиваются и разлетаются в разные стороны, так и не прореагировав. На этом основании было введено понятие эффективных или активных соударений. Число активных соударений при данной температуре пропорционально общему числу соударений реагирующих веществ. С ростом температуры число активных соударений возрастает гораздо сильнее, чем число общих соударений. К реакции приводит столкновение только таких молекул, запас энергии которых достаточен для совершения элементарного акта реакции.

Акт химического взаимодействия длится всего около 10–12 с. Для того, чтобы молекулы успели прореагировать, химические связи должны быть «расшатаны», а для этого молекула должна обладать повышенным запасом энергии. Молекулы, обладающие этим запасом энергии, называются активированными молекулами. При нагревании веществ активация молекул происходит благодаря ускорению их поступательного движения, а также вследствие усиления колебательного движения атомов и атомных групп в самих молекулах. Все это приводит к ослаблению связей внутри молекул. Таким образом, чтобы молекулы прореагировали, им нужно преодолеть некоторый энергетический барьер.

В соответствии с изложенным изменение энергии системы  $A + B$  при ее превращении в  $S$  может быть представлено графически (рис. 3.1). Молекула  $S$  образуется из молекул  $A$  и  $B$  в результате перераспределения атомов и химических связей. Для образования молекулы  $S$  активированные молекулы  $A$  и  $B$  при столкновении сначала образуют активированный комплекс  $AB$ , внутри которого и происходит процесс перераспределения атомов. Энергия, необходимая для возбуждения молекулы до энергии активированного комплекса, называется энергией активации  $E_a$ . Из рисунка 3.1 видно, что в рассматриваемом примере продукты реакции обладают большим запасом энергии, чем исходные вещества, то есть реакция  $A + B \rightarrow S$  эндотермическая. Разность между

энергией продуктов реакции и исходных веществ является тепловым эффектом реакции  $\Delta H$ . Соответствующий график для экзотермической реакции  $C + D \rightarrow P$  изображен на рисунке 3.1, б.

Взаимосвязь между константой скорости реакции  $k$  и энергией активации  $E_a$  определяется уравнением Аррениуса

$$V = Ae^{-E_a/RT} \text{ или } k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, связанный с вероятностью и числом столкновений;

$e$  – основание натуральных логарифмов;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

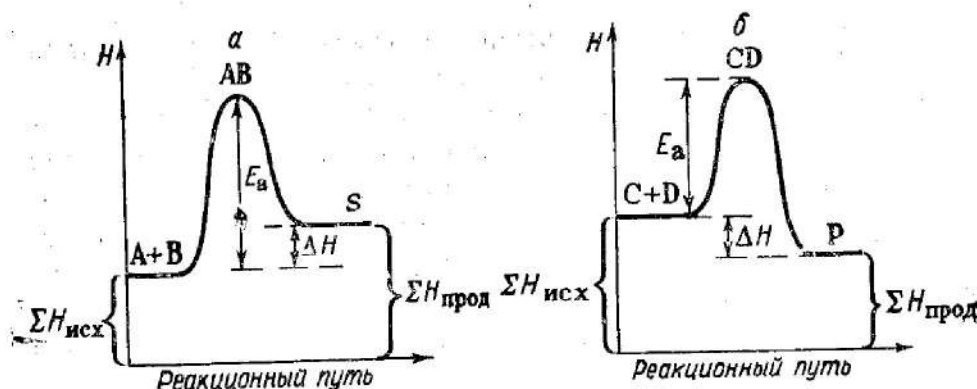


Рис. 3.1. Энергетический рельеф реакционных путей для эндотермического (а) и экзотермического (б)

Это уравнение теоретически обосновывается методами статистической физики. Качественно это обоснование состоит в следующем: так как реакции идут в результате беспорядочных столкновений молекул, то эти столкновения характеризуются практически непрерывным набором энергий от самых маленьких до очень больших. Очевидно, что реакция произойдет только тогда, когда молекулы соударяются с энергией, достаточной для разрыва (или существенного растяжения) некоторых химических связей. Для каждой системы существует порог энергии  $E_a$ , начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции. Так как соударения происходят с энергиями, зависящими от температуры по экспоненциальному закону, то и получается формула. Тогда предэкспоненциальные множители  $A$  и  $k_0$  представляют некоторую характеристику полного числа столкновений, а член  $\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  – доля результативных столкновений.

Анализ экспериментальных данных проводят, пользуясь логарифмической формой этих уравнений:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Построив график зависимости в координатах  $\ln k \leftrightarrow \frac{1}{T(k)}$ , можно найти  $k_0$  и  $E_a$  (рис 3.2).

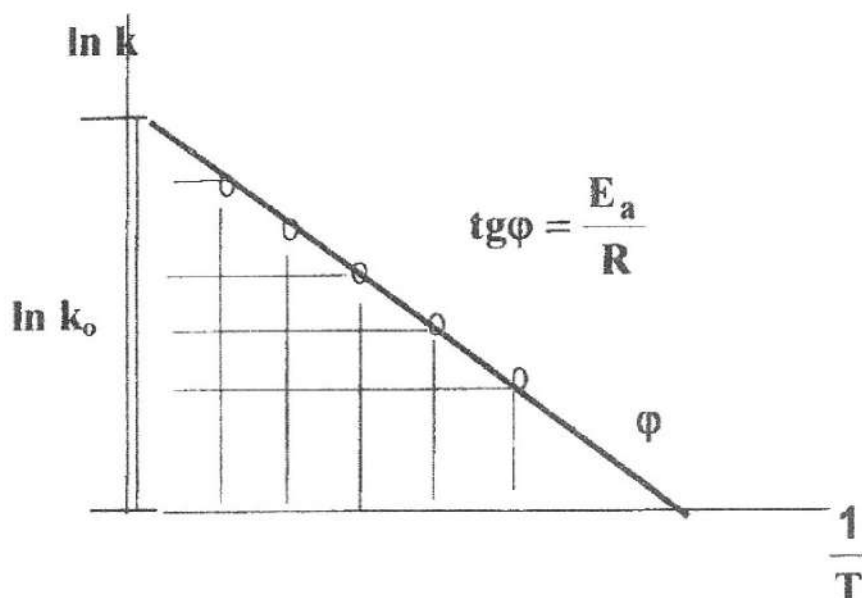


Рис. 3.2. Аррениусовская зависимость для константы скорости (точки — экспериментальные данные)

При наличии экспериментальных данных для двух температур  $k_0$  и  $E_a$  легко найти теоретически

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}, \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2},$$

тогда  $E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}.$

Из этого уравнения видно, что чем больше энергия активации, тем меньше константа скорости, то есть меньше скорость реакции.

Прямая связь между энергией активации и энергией рвущихся химических связей, как правило, отсутствует. В таблице 3.1 приведены соответствующие данные для некоторых реакций. Видно, что энергия активации почти во всех случаях ниже, чем энергия любой рвущейся связи. Только энергия активации реакции водорода с хлором близка к энергии связи атомов в молекуле хлора.

Уже эти данные позволяют сделать предположение о механизме реакции хлора с водородом. Вероятно, первым актом данного взаимодействия является разрыв молекулы хлора с молекулой водорода. По-видимому, энергия активации этой стадии реакции меньше энергии связи в молекуле водорода. Указанные этапы реакции будут начальными ступенями цепного процесса, который можно изобразить следующим образом:

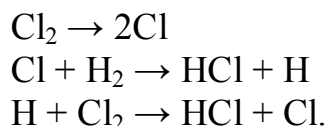
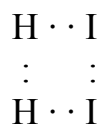


Таблица 3.1

*Энергия связи и энергии активации некоторых реакций*

Реакция	Энергия, кДж/моль	
	активации	связи
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	301 Н–I
$2\text{NO} + \text{Br}_2 = 2\text{NOBr}$	5,4	614 N=O 188 Br–Br
$\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I} = \text{CH}_3\text{CN} + \text{I}^-$	84	196 CH <sub>3</sub> –I
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	251	435 Н–Н 242 Cl–Cl

Следует отметить, что приведенный цепной механизм подтверждается и другими экспериментальными данными. Отдельно хотелось бы рассмотреть и реакцию разложения йодоводорода (таблица 3.1). В этой реакции участвуют только молекулы HI, и если бы реакция шла с предварительным разрывом связи Н–I, то вычисляемая энергия активации  $E_{\text{выч}}$  должна была равняться энергии связи, то есть 301 кДж/моль. Однако энергия активации этого процесса, установленная экспериментально  $E_{\text{эксп}}$ , составляет всего лишь 184 кДж/моль. Оказывается, что активированный комплекс этой реакции состоит из двух молекул HI. В активированном комплексе



образование связей Н··Н и I··I начинается еще до полного разрыва связей Н··I. При образовании связей Н··Н и I··I выделяется энергия, которая расходуется на разрыв связей Н··I.

На рисунке 3.3 представлены энергетические барьеры для активированного комплекса и для процесса с предварительным разрывом химических связей йода и водорода.

Таким образом, энергия активации зависит от пути, по которому протекает реакция, а скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Для подавляющего большинства реакций она лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Реакции, для которых  $E_a > 150$  кДж/моль, при комнатной температуре практически не протекают.

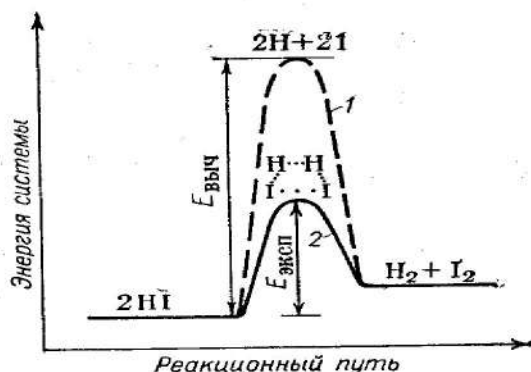


Рис. 3.3. Энергетический рельеф реакционного процесса  $2HI = I_2 + H_2$ :  
1 — вычисленный; 2 — найденный экспериментально

**Пример 3.** Щелочное омыление этилового эфира уксусной кислоты характеризуется следующими константами скоростей при различных температурах:

$$\begin{aligned} T_1 &= 273 \text{ K}, & k_1 &= 1,17 \text{ л/моль·мин),} \\ T_2 &= 293 \text{ K}, & k_2 &= 5,08 \text{ л/моль·мин).} \end{aligned}$$

Вычислите энергию активации  $E$ , предэкспоненциальный множитель  $k_0$  (число общих столкновений в единице объема за единицу времени в единицах измерения константы скорости) и долю активных молекул  $\alpha$  при температуре 273 К.

Решение

Запишем уравнение Аррениуса в логарифмическом виде для двух температур

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2};$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}.$$

После небольших преобразований имеем

$$E = RT_1 T_2 \ln \frac{(k_2/k_1)}{(T_2/T_1)} = 8,314 \cdot 273 \cdot 293 \ln \frac{(5,08/1,17)}{(293/273)} = 48823 \text{ Дж/моль.}$$

Определим  $k_0$ , для этого

$$\ln k_0 = \ln k_1 + \frac{E}{RT_1} = \frac{8,314 \cdot 273 \cdot 293 \ln(5,08/1,17)}{293 - 273} = 21,6676 \text{ Дж/моль.}$$

$$k_0 = 2,57 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}.$$

Доля активных молекул

$$\alpha = \exp\left(-\frac{T}{RT_1}\right) = \exp\left(\frac{-48823}{8,314 \cdot 273}\right) = 4,55 \cdot 10^{-10}.$$

Доля активных молекул очень мала, из  $2,57 \cdot 10^9$  л/(моль·мин) соударений лишь  $2,57 \cdot 10^9 \cdot 4,55 \cdot 10^{-10} = 1,17$  л/(моль·мин) соударений приводят к акту химического взаимодействия.

### 3.4. Катализ

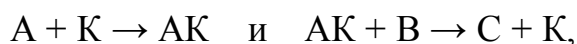
Путь протекания реакций может быть изменен введением в систему катализаторов. Катализаторами называются вещества, которые влияют на скорость реакции, но сохраняют свой химический состав после промежуточных реакций. Влияние катализаторов на скорость реакции называется катализом.

Катализаторы могут снижать энергию активации, направляя реакцию по новому пути. Снижение энергии активации приводит к возрастанию доли реакционноспособных частиц и, следовательно, к ускорению процесса взаимодействия. Катализаторы, которые ускоряют реакцию, называются положительными. Известны также отрицательные катализаторы. Они замедляют реакции, связывая активные промежуточные молекулы или радикалы, и тем самым препятствуют протеканию реакции по пути с наименьшей затратой энергии. Отрицательные катализаторы называют ингибиторами.

Катализаторы разделяют на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные катализаторы находятся в одном и том же агрегатном состоянии, что и реагирующие вещества. Гетерогенные катализаторы находятся в ином агрегатном состоянии, чем реагенты. Гомогенный катализ чаще всего осуществляется через образование неустойчивых промежуточных продуктов. Например, реакция



требует большей энергии активации  $E_a$ . В присутствии катализатора протекают реакции



где  $K$  – катализатор.

Если наибольшая из энергии активации ( $E_{a'}$  или  $E_{a''}$ ) для этих последовательных реакций меньше, чем энергия активации для реакции



без катализатора ( $E_a$ ), то катализатор является положительным (рис. 3.4).

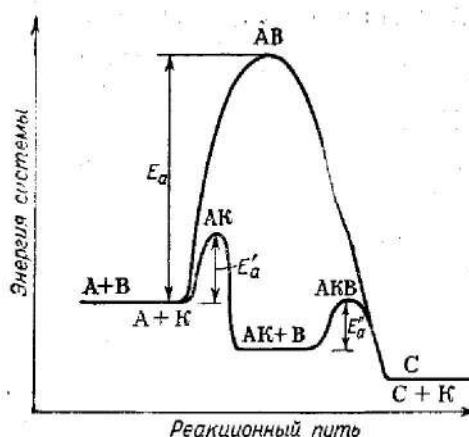
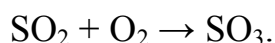
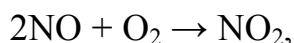


Рис. 3.4. Энергетический рельеф реакционного пути при гомогенном катализе

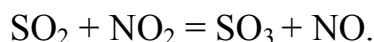
Примером этого типа каталитической реакции может служить окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI). Без катализатора реакция практически не идет.



Однако оксид азота (II) при обычных условиях легко окисляется в диоксид азота



который, в свою очередь, способен окислить оксид серы (IV) до оксида серы (VI)



В указанном процессе  $\text{NO}_2$  можно рассматривать как промежуточное соединение, а  $\text{NO}$  как катализатор.

Если теория катализа через образование промежуточных соединений характерна для гомогенных процессов, то есть когда все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, то для гетерогенных процессов явления катализа можно объяснить теорией активированной адсорбции.

Адсорбцией называется свойство вещества концентрировать на своей поверхности другие вещества.

Наибольшее признание получила мультиплетная теория гетерогенного катализа, разработанная академиком А.А. Баландиным. Сущность ее заключается в том, что способность катализатора ускорять реакцию зависит от пространственной структуры реагирующих веществ и от геометрии расположения каталитически активных центров на поверхности катализатора. В качестве каталитически активных центров

часто выступают просто атомы, находящиеся на поверхности катализатора. Реагирующие молекулы адсорбируются на этих центрах.

Катализаторы и катализ играют исключительно важную роль в современной химической промышленности. Считается, что более 70 % всех химических производств используют катализаторы. Доля каталитических процессов в нефтехимической, фармацевтической и пищевой промышленности приближается к 90 %. Получение важнейших продуктов основной химии: водорода, аммиака, серной и азотной кислот – целиком построено на каталитических реакциях. Особенно широкое применение катализаторы нашли в технологии органического синтеза. На их использовании основано производство спиртов, органических кислот, альдегидов, фенола, синтетических смол и волокон, искусственных каучуков, моторного топлива, красителей, лекарств.

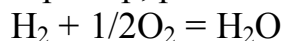
Катализаторы позволяют резко повысить экономическую эффективность производств, так как каталитические процессы протекают при более низких температурах и давлениях, чем некаталитические. Это уменьшает энергетические затраты и удешевляет используемое оборудование.

Много процессов энергетически возможных и экономически выгодных еще не вошло в жизнь только потому, что для них не найдены активные катализаторы.

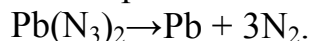
### **3.5. Химическое равновесие. Константа химического равновесия**

Многие химические реакции не протекают до конца, то есть исходные реагенты не полностью превращаются в продукты. Такие реакции начинают протекать в одном направлении, затем за счет взаимодействия продуктов реакции идут в обоих направлениях, то есть являются двусторонними. Их называют химически обратимыми.

Химические реакции могут быть практически необратимыми и совершенно необратимыми. Например, реакция



практически необратима; лишь при температурах в несколько тысяч градусов вода распадается на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Примером совершенно необратимых реакций являются разложение взрывчатых веществ, для которых  $\Delta S > 0$  при  $\Delta H < 0$ , то есть  $\Delta G < 0$  при любых температурах

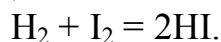


Необратимости способствуют такие условия, при которых один из продуктов является малорастворимым и выпадает в осадок, либо образуется в виде газообразного вещества, удаляемого из системы, либо является слабодиссоциирующим в реакционной среде веществом.

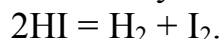
Любая реакция может протекать самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ) только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия, в котором силы, вызывающие процесс, уравниваются.

Если реакция необратима, то она протекает в одном направлении, поэтому все попытки получить нитрат аммония взаимодействием оксида азота (I) с водой не приводят к положительному результату.

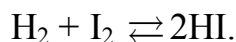
Необратимых реакций гораздо меньше, чем обратимых. Примером обратимой реакции может служить взаимодействие водорода с йодом. Если при комнатной температуре в закрытом сосуде смешать газообразный водород с парами йода, то вскоре можно обнаружить йодоводород, образующийся по реакции:



С другой стороны, если в закрытый сосуд поместить газообразный йодоводород, то через некоторое время в нем можно обнаружить фиолетовые пары йода. Это свидетельствует о разложении йодоводорода



Обратимый характер реакции обозначается стрелками, направленными в обе стороны:



Взаимодействие водорода с парами йода вначале идет со сравнительно большой скоростью  $V_{\rightarrow}$  в сторону образования HI и будет

$$V_{\rightarrow} = k[\text{H}_2][\text{I}_2].$$

По мере накопления HI все с большей скоростью ( $V_{\leftarrow}$ ) начинает протекать обратный процесс – разложение HI на  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$

$$V_{\leftarrow} = k_1[\text{HI}]^2.$$

Через некоторое время скорость образования HI станет равной скорости его разложения, то есть

$$V_{\rightarrow} = V_{\leftarrow} \text{ и } k[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_1[\text{HI}]^2.$$

Иными словами, наступает химическое равновесие.

Химическим равновесием называется состояние системы, при котором скорость образования продуктов реакции (скорость прямой реакции) равна скорости их превращения в исходные реагенты (скорость обратной реакции). Истинное (термодинамическое) равновесие системы характеризуется неизменностью во времени. При этом система изменяет состояние соответственно внешним воздействиям и его характеристики (например, концентрация) не зависят от того, с какой стороны система подходит к равновесию. Стационарным называется равновесие системы, которое поддерживается за счет внешнего воздействия. Кажущееся (метастабильно, заторможенное) равновесие отличается тем, что для него выполняется только один признак – неизменность во времени. Таким

образом, химическое равновесие – это равновесие динамическое, при котором происходит непрерывное образование и разложение молекул. Концентрации реагентов при установившемся равновесии называются равновесными.

На основании равенства скоростей прямой и обратной реакций при равновесии можно написать

$$\frac{k}{k_1} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K.$$

Константа равновесия  $K$  может быть выражена соотношением констант скоростей прямой и обратной реакций. Поскольку константы скоростей величины постоянные, то и  $K$  так же величина постоянная. Таким образом, для реакции  $H_2 + I_2 = 2HI$  выражение константы равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Данное выражение является отображением закона действующих масс: отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ (реагентов) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при  $T = \text{const}$  является величиной постоянной.

Если вещества находятся в газовой фазе (как в нашем примере), то выражение закона действующих масс можно записать в следующем виде:

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} P_{I_2}}.$$

Или в общем виде для реакции  $aA + bB = cC + dD$  закон имеет вид

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Если все вещества находятся в газообразном состоянии и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между  $K_p$  и  $K_c$  можно выразить уравнением

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

где  $\Delta n$  – изменение числа газов в результате реакции. Так, для рассмотренного выше примера

$$\Delta n = (1 + 1) - 2 = 0 \text{ и } K_p = K_c (RT)^0 \text{ или } K_p = K_c.$$

При неизменных внешних условиях состояние (положение) равновесия сохраняется сколь угодно долго. Изменения температуры, кон-

концентрации реагентов (а для газообразных систем и давления) приводят к нарушению равенств скоростей прямой и обратной реакций, а, следовательно, и к нарушению равновесия. Через некоторое время равенство скоростей реакций снова восстанавливается. Однако равновесные концентрации реагентов в новых условиях другие.

Переход системы из одного равновесного состояния к другому называется смещением или сдвигом химического равновесия. Химическое равновесие можно сравнить с положением коромысла весов. Подобно тому, как оно изменяется от добавления груза на одну из чашек, химическое равновесие может смещаться в сторону прямой или обратной реакции в зависимости от условий процесса. Каждый раз при этом устанавливается новое равновесие, соответствующее новым условиям.

Численное значение константы равновесия обычно изменяется с изменением температуры. Это происходит потому, что скорости прямой и обратной реакций изменяются с температурой по-разному. При постоянной температуре значения констант равновесия не зависят ни от давления, ни от объема, ни от концентраций реагентов или продуктов реакции. Выражение константы равновесия всегда может быть легко написано исходя из суммарного уравнения реакции.

Зная численное значение константы равновесия, можно вычислить значения равновесных давлений или концентраций каждого из участников реакции. Например, допустим, что необходимо вычислить равновесную концентрацию HI, получающуюся в результате взаимодействия йода с водородом. Для этого можно выразить равновесные концентрации участников реакции через исходные. Обозначим исходные концентрации водорода и йода через  $C$ , а их уменьшение к моменту равновесия – через  $x$  (концентрации выражены в моль/л). Тогда равновесные концентрации реагентов составят

$$[I_2] = C - x; \quad [H_2] = C - x; \quad [HI] = 2x.$$

Зная константу равновесия, легко вычислить  $x$ , а, следовательно, и равновесные концентрации.

### **3.6. Свободная энергия и константа равновесия**

Для любого химического процесса общее соотношение между изменением свободной энергии при стандартных  $\Delta G^0$  и изменением свободной энергии при любых других условиях определяется выражением

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R T \ln Q,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К);  $Q$  – произведение концентраций (кажущаяся константа равновесия), которое оп-

ределяется формулой, соответствующей выражению константы равновесия, рассмотренной выше, но для неравновесных концентраций.

В состоянии равновесия  $\Delta G_T = 0$ , а  $Q$  должна совпадать с истинной константой равновесия  $K$ , тогда формула принимает вид

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K, \text{ или } \Delta G_T^0 = -2,3RT \cdot \lg K.$$

Представленные выражения называют уравнениями Вант-Гоффа. Если стандартное состояние определено при 298 К, то данные уравнения можно записать иначе:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{298}^0}{RT}}.$$

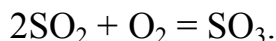
Рассчитав величину  $\Delta G_{298}^0$  химической реакции, можно определить константу равновесия. Если величина энергии Гиббса отрицательная, то логарифм константы должен быть положительным, что означает, что  $K > 1$ . И, наоборот, если  $\Delta G^0 > 0$ , то  $K < 1$ .

### 3.7. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Закономерное влияние внешних условий (например, температуры, давления, концентрации реагентов) на положение равновесия обратимых химических реакций установлено в 1847 г. французским химиком Ле-Шателье. Правило или принцип Ле-Шателье заключается в следующем:

«Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в системе усиливаются те процессы, которые стремятся свести это воздействие к минимуму».

*Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия.* При контактном способе получения серной кислоты окисление диоксида серы в триоксид в присутствии катализатора (Pt или  $V_2O_5$ ) идет по уравнению



Если в эту равновесную систему добавить извне кислород, то в системе усиливается процесс, стремящийся понизить концентрацию кислорода. Таким процессом является прямая реакция между  $SO_2$  и  $O_2$ , в результате которой равновесие в системе сместится в сторону образования  $SO_3$ . К этому же выводу можно прийти при анализе выражения для константы равновесия:

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}.$$

При увеличении концентрации кислорода (знаменатель в этом выражении) должна возрасти концентрация триоксида серы (числитель), поскольку константа равновесия – величина постоянная. Таким обра-

зом, повышение концентрации кислорода сдвинет равновесие в сторону прямой реакции и приведет к более полному использованию  $\text{SO}_2$  и к большему выходу  $\text{SO}_3$ .

*Влияние давления на состояние равновесия.* Давление имеет существенное значение при реакциях между газами. Ранее отмечалось, что в результате увеличения давления повышается концентрация реагирующих веществ и вместе с тем скорость реакции. При взаимодействии газообразных продуктов можно представить три случая:

1. Реакция между веществами в газовой фазе протекает в таких же количественных соотношениях, что суммарное число молей исходных веществ равно суммарному числу молей образующихся веществ. Естественно, что и суммарные объемы газов тоже равны ( $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ ). Если вдвое увеличить давление в закрытом реакционном сосуде, то объем уменьшится тоже вдвое, а значит, соответственно вдвое увеличится и концентрация газов. Скорость прямой и обратной реакции возрастет, но в равное число раз. Поэтому смещение химического равновесия в этом случае не произойдет.

2. Суммарное число молей исходных веществ больше суммарного числа молей образующихся веществ. Отсюда и суммарные объемы газов, вступивших в реакцию, больше суммарного числа газов образовавшихся в результате реакции ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ).

Из этого следует, что при повышении давления концентрация исходных веществ будет увеличиваться в большей степени, чем концентрация продуктов реакции, что приведет к смещению равновесия в сторону продуктов (то есть в данном случае в сторону образования аммиака).

3. Суммарное число молей исходных веществ меньше суммарного числа молей образующихся веществ, тогда и суммарные объемы газов, вступивших в реакцию, меньше суммарного объема газов, образовавшихся в результате реакции ( $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ ). В таком случае прямая реакция ведет к увеличению числа молей и, следовательно, к увеличению давления. При обратной реакции уменьшается число молей и соответственно давление. Если при установившемся равновесии повысить давление, то система окажет противодействие, стремясь к первоначальному состоянию. Равновесие при этом сместится в сторону обратной реакции, сопровождающейся понижением давления.

Из примеров, приведенных выше, мы можем сделать следующие выводы:

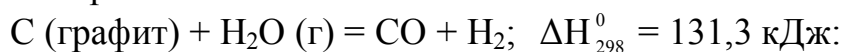
- при изменении давления равновесие смещается только в тех обратимых реакциях, которые сопровождаются изменением объемов газообразных веществ;

- повышение давления сдвигает равновесие в сторону меньших объемов, а понижение – в сторону больших объемов.

*Влияние температуры на состояние равновесия.* Образование воды из водорода и кислорода идет с выделением теплоты (процесс экзотермический), тогда процесс разложения воды эндотермический. В соответствии с принципом Ле-Шателье, при подведении теплоты к этой равновесной системе равновесие должно сместиться в сторону эндотермической реакции. Охлаждение этой системы приведет к усилению экзотермического процесса.

Следовательно, при нагревании равновесной системы равновесие смещается в сторону эндотермического процесса, при охлаждении – в сторону экзотермического.

**Пример 4.** На основании принципа Ле-Шателье–Брауна укажите, как сместится равновесие в системе



а) при уменьшении температуры;

б) при уменьшении давления.

Решение.

Направление смещения подчиняется следующему принципу: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, чтобы ослабить оказанное воздействие.

Уменьшение температуры происходит при отводе тепла, поэтому система должна возместить этот отвод, вследствие этого равновесие сместится в сторону процесса с выделением тепла. Обсуждаемый процесс идет в прямом направлении с поглощением тепла (эндотермический), выделение тепла будет наблюдаться, если процесс пойдет в обратном направлении. Следовательно, при уменьшении температуры равновесие сместится в сторону исходных веществ (экзотермический процесс).

При уменьшении давления система должна его увеличить за счет увеличения общего числа молей газообразных веществ, т. е. сместится в сторону продуктов реакции.

### **Итак, выделим основные моменты**

1. Наука о скоростях химических реакций и их механизмах называется химической кинетикой.

2. Скорость химической реакции определяется изменением концентрации какого-либо реагента в единицу времени.



3. Скорость химической реакции зависит от многих факторов: концентрации реагентов, температуры, катализаторов, степени измельчения (для твердых веществ) или поверхности соприкосновения, а также среды (в основном для реакций, протекающих в растворах), формы реактора (для цепных реакций), интенсивности освещения видимыми или ультрафиолетовыми лучами (для фотохимических реакций), интенсивности облучения (для радиационных химических реакций) и т. д. Кроме того, важным критерием является природа реагирующих веществ.

4. Закон действующих масс (для кинетики) формулируется следующим образом:

«Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ».

5. Константа скорости реакции имеет физический смысл скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны единице. Обычно при сравнении различных реакций имеют дело не с их абсолютными скоростями, а с константами скоростей реакций.

6. Коэффициенты перед формулами исходных веществ в элементарных реакциях носят название «молекулярность» реакции по веществу (А или С в нашем примере), а их сумма – суммарная (общая) молекулярность простой реакции.

7. Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций отдельных реагентов в выражении закона действующих масс.

8. Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества (не растворы), то их концентрации в уравнении закона действующих масс не учитываются.

9. При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза, при понижении на каждые 10 градусов – уменьшается во столько же раз.

10. Энергия необходимая для возбуждения молекулы до энергии активированного комплекса, называется энергией активации  $E_a$ . Взаимосвязь между константой скорости реакции  $k$  и энергией активации  $E_a$  определяется уравнением Аррениуса

$$V = Ae^{-E_a/RT} \text{ или } k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

11. Катализаторами называются вещества, которые влияют на скорость реакции, но сохраняют свой химический состав после промежуточных реакций. Влияние катализаторов на скорость реакции называется катализом.

12. При неизменных внешних условиях состояние (положение) равновесия сохраняется сколь угодно долго. Изменения температуры,

концентрации реагентов (а для газообразных систем и давления) приводят к нарушению равенств скоростей прямой и обратной реакций, а, следовательно, и к нарушению равновесия.

13. Численное значение константы равновесия обычно изменяется с изменением температуры. Это происходит потому, что скорости прямой и обратной реакций изменяются с температурой по-разному. При постоянной температуре значения констант равновесия не зависят ни от давления, ни от объема, ни от концентраций реагентов или продуктов реакции.

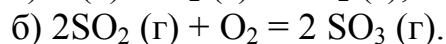
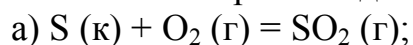
14. Правило или принцип Ле-Шателье заключается в следующем: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в системе усиливаются те процессы, которые стремятся свести это воздействие к минимуму».

### **Вопросы и задания к семинару по теме «Химическая кинетика и равновесие»**

1. Кинетика – это...
2. Скорость химической реакции – это...
3. Механизм реакции – это...
4. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
5. Как зависит скорость химической реакции от концентрации. Закон действующих масс для кинетики?
6. Что такое константа скорости. Физический смысл константы скорости химической реакции?
7. В чем особенности кинетики гетерогенных реакций?
8. Как зависит скорость от температуры. Правило Вант-Гоффа?
9. Что такое энергия активации. Уравнение Аррениуса?
10. Катализ.
11. Химическое равновесие.
12. Константа химического равновесия.
13. Свободная энергия и константа равновесия.
14. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.
15. Зависимость химического равновесия от температуры, концентрации и давления.

### **Задания для самостоятельной работы**

1. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:



Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза?

2. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ . Как изменится скорость прямой реакции образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в 3 раза?

3. Найдите константу равновесия реакции  $N_2O_4 = 2NO_2$ ? Если исходная концентрация  $N_2O_4$  составляла 0,08 моль/л, а к моменту равновесия диссоциировало 40 %  $N_2O_4$ ? Как нужно изменить давление, температуру и концентрацию веществ, чтобы получить больший выход  $NO_2$ ?

4. Реакция идет по уравнению  $N_2 + O_2 = 2NO$ . Концентрации исходных веществ до начала реакции были  $[N_2] = 0,049$  моль/л,  $[O_2] = 0,01$  моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда  $[NO]$  стала равной 0,005 моль/л.

5. Реакция идет по уравнению  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ . Концентрации участвующих в ней веществ были  $[N_2] = 0,80$  моль/л,  $[H_2] = 1,5$  моль/л;  $[2NH_3] = 0,10$  моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда  $[N_2]$  стала равна 0,50 моль/л.

6. Реакция идет по уравнению  $H_2 + I_2 = 2HI$ . Константа скорости этой реакции при 508 °С равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ были:  $[H_2] = 0,04$  моль/л,  $[I_2] = 0,05$  моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и скорость ее, когда  $[H_2]$  стала равной 0,03 моль/л.

7. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80 °С. Температурный коэффициент реакции равен трем.

8. На сколько градусов необходимо поднять температуру реагирующих веществ, чтобы скорость реакции возросла в 30 раз, если температурный коэффициент равен 2,5.

9. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 °С, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен двум?

10. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ . Как изменится скорость прямой реакции образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию диоксида серы в 3 раза?

11. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ . Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция – это образование водорода, эндотермическая.

12. Реакция идет по уравнению  $2NO + O_2 = 2NO_2$ . Концентрации исходных веществ были  $[NO] = 0,03$  моль/л,  $[O_2] = 0,05$  моль/л. Как из-

менится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,10 моль/л и концентрацию оксида азота (I) до 0,006 моль/л?

13. Скорость реакции  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{S(тв.)} + 2\text{H}_2\text{O}$  зависит от давления  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2$  следующим образом (табл. 3.2).

Таблица 3.2

*Парциальные давления компонентов*

$P(\text{SO}_2), \text{Па}$	200	50	200	100	200
$P(\text{H}_2), \text{Па}$	50	200	100	200	200
$V \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$	35	35	70	70	140

Может ли быть эта реакция простой (элементарной)? Вывести кинетическое уравнение, определить константу скорости и порядки реакции в целом и по обоим компонентам.

14. Скорость реакции  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2 \text{NOCl}$  в трех опытах имела следующие значения (табл. 3.3).

Таблица 3.3

*Парциальные давления компонентов*

$P(\text{NO}) \cdot 10^{-5} \text{ Па}$	0,5	1,0	0,5
$P(\text{Cl}_2) \cdot 10^{-5} \text{ Па}$	0,5	1,0	1,0
$V \cdot 10^{-5}, \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$	5	40	10

Может ли быть эта реакция простой (элементарной)? Вывести кинетическое уравнение, определить константу скорости, порядки реакции в целом и по обоим компонентам.

15. Разложение озона  $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$  характеризуется энергией активации 100 кДж/моль. Чему равна константа скорости этой реакции при 100 °С, если при 0 °С она равна  $2 \cdot 10^{-2}$ ? Вычислите температурный коэффициент этой реакции.

16. Энергия активации реакции  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  равна 192 кДж/моль, а константа скорости при 556 К составляет  $3,5 \cdot 10^{-7}$ . Определите константу скорости при 800 К и температурный коэффициент реакции.

17. При увеличении температуры на 50 °С скорость реакции возросла в 1024 раза. Определите температурный коэффициент и энергию активации реакции, если начальная температура была 300 °С.

## МОДУЛЬ 4. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

### Теоретическая часть

Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие силы определяются взаимодействием заряженных частиц – электронов и протонов.

При изучении строения вещества принята естественная последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем – химическую связь между атомами.

#### 4.1. Строение атома

##### *Представление о корпускулярно-волновом дуализме электрона*

Современные представления о том, что физические и химические свойства веществ определяются электронным строением составляющих их атомов, сформировались за достаточно короткий для истории период – два–три первых десятилетия XX в. До этого в физике существовала резкая граница между веществом и полем (излучением).

Открытие Дж. Томсоном электрона (1897 г.), Э. Резерфордом атомного ядра (1911 г.) и гипотеза М. Планка о квантовом (т. е. дискретном) характере излучения (1900 г.) вызвали пересмотр представлений о строении атомов, приведший к возникновению новой механики – квантовой, согласно которой не только излучения имеют квантовый характер (при определенных условиях проявляют свойства частиц), но и малые частицы могут проявлять свойства волны.

Дискретность излучения проявляется в том, что его энергия может принимать только определенные значения (уравнение Планка):

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где  $\nu$  – частота излучения;

$h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка;

$c = 3,00 \cdot 10^8$  м/с – скорость света;

$\lambda$  – длина волны.

Чем больше частота и меньше длина волны электромагнитного излучения (в частности, видимого света), тем больше его энергия.

Критерием проявления волновых свойств частиц может служить то, что любой движущейся частице можно приписать такие сугубо волновые характеристики, как длина волны и частота. Импульс и энергия

частицы (корпускулярные свойства) связаны с волновыми свойствами уравнением де Бройля

$$\lambda = h/mv = h/(2mE)^{1/2},$$

где  $m$  – масса частицы;

$v$  – ее скорость;

$E$  – энергия.

Чем меньше масса частицы, тем больше ее длина волны. Для макрочастиц (падающий кирпич, летящая пуля и т. п.) длина волны гораздо меньше их размеров. Нет нужды учитывать наличие у таких частиц волновых свойств (точнее, при таких массах и скоростях их просто нет; например, для пули  $\lambda \approx 10^{-32}$  м). А вот для электрона в атоме (а химические реакции – это и есть движение электронов в веществе) величина  $\lambda \approx 10^{-10}$  м, что гораздо больше размеров электрона, и без рассмотрения его волновых свойств невозможно понять строение атомов, молекул и протекание химических процессов.

Итак, и частицы, и излучение (волны) имеют двойственную природу, называемую корпускулярно-волновым дуализмом.

#### 4.2. Элементарные частицы и атомное ядро

Согласно представлениям современной физики, вещество состоит из мельчайших элементарных частиц. Из них самыми важными для химии являются три: положительно заряженные протоны, нейтральные нейтроны, отрицательно заряженные и гораздо более легкие (примерно в 2000 раз) электроны. Их свойства приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

*Свойства элементарных частиц*

Название, обозначение	Заряд		Масса		Спин
	Ед. СГСЕ	Кл	а.е.м	кг	
Протон, p	+1	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	1,00727647	$1,6726485 \cdot 10^{-27}$	$\pm 1/2$
Нейтрон, n	0	0	1,00866501	$1,6749543 \cdot 10^{-27}$	$\pm 1/2$
Электрон, e	-1	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	0,00054858	$9,109534 \cdot 10^{-31}$	$\pm 1/2$
Позитрон, $e^+$	+1	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	0,00054858	$9,109534 \cdot 10^{-31}$	$\pm 1/2$

Позитрон – это антиэлектрон; он обладает точно такими же характеристиками, как и электрон, но представляет антивещество, которое при контакте с веществом полностью уничтожается (аннигилирует), с полным превращением всего вещества и антивещества в энергию в виде излучения.

Элементарные частицы лишены индивидуальных черт, это универсальные «кирпичики», из которых построены атомы всех химических элементов. В свою очередь, из атомов состоят все вещества (соединения) – от металлов и кристаллов алмаза до определяющих нашу индивидуальность молекул ДНК.

Электроны и протоны – стабильные частицы. Свободный нейтрон нестабилен, распадается на протон и электрон.

Вследствие ядерных сил, действующих на очень малых расстояниях (менее  $10^{-15}$  м), протоны и нейтроны (эти тяжелые частицы объединяют термином нуклоны) могут объединяться в атомные ядра. В свою очередь, положительно заряженные ядра и отрицательно заряженные электроны образуют удерживаемые вместе электрическими силами атомы. Хотя эти силы значительно слабее, они действуют на больших расстояниях, чем ядерные.

Приблизительный размер атома  $10^{-10}$  м, или 1 А. Атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, имеет размер всего примерно  $10^{-14}$  м и занимает только  $\sim 10^{-10}$  % объема атома, но содержит более 99,95 % массы атома. Большую часть пространства в атоме занимает электронная оболочка, содержащая в нейтральном атоме столько же электронов, сколько имеется в ядре протонов.

Как правило, атомные ядра и атомы – устойчивые образования, чтобы разрушить их, требуется затратить энергию. Ядерные силы превосходят электростатические взаимодействия между электронами и ядром на несколько порядков, поэтому для разрушения ядер требуется гораздо большая энергия (примерно 1000 МэВ), чем для разрушения атомов (примерно 1000 эВ). Соответственно при образовании стабильных ядер из элементарных частиц выделяется примерно на шесть порядков большая энергия, чем при образовании атомов из ядер и электронов.

Энергия и масса любой частицы связаны уравнением Эйнштейна

$$E = mc^2$$

( $c$  – скорость света). Следовательно, если известна выделяющаяся при образовании атомного ядра энергия, можно рассчитать, на сколько масса ядра будет меньше суммы масс составляющих ядро нуклонов:

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

Это изменение массы называется дефектом масс.

Строго говоря, любые процессы с выделением или поглощением энергии должны сопровождаться и изменением массы, но величина этих изменений обычно (например, при любых химических процессах) незначительна. Соответственно и относительное изменение массы

при химических реакциях составляет всего лишь менее чем  $10^{-6}$  %, что невозможно зафиксировать, да и неважно для описания и понимания химических процессов.

В нейтральном атоме количества протонов и электронов равны. При удалении от атома одного до нескольких электронов образуется положительно заряженный ион (катион), при присоединении – отрицательный ион (анион). Заряд частицы обозначается в правом верхнем индексе символа элемента (например,  $\text{Li}^+$  – катион лития).

Атом – это мельчайшая частица, в которой уже проявляются индивидуальные свойства вещества (с другой стороны, при уменьшении количества вещества, атом – мельчайшая частица, еще сохраняющая индивидуальные свойства вещества). Этими индивидуальными свойствами обладают химические элементы – частицы с одинаковым количеством протонов, называемым атомным номером  $Z$ .

Первый по порядку элемент водород,  ${}_1\text{H}$ , состоит из одного протона и одного электрона, второй – гелий,  ${}_2\text{He}$ , – из двух протонов, двух электронов и одного или двух нейтронов и так далее. Суммарное число протонов и нейтронов называют массовым числом  $A$ . Многие элементы имеют атомы, отличающиеся по количеству нейтронов и, следовательно, массовое число  $A$ . Частицы одного элемента с различным массовым числом называют *изотопами*.

Частицы с одинаковыми массовыми числами, но разными атомными номерами называются *изобарами*.

Массовое число принято указывать при записи символа элемента в левом верхнем индексе, например:  ${}^4\text{He}$  и  ${}^3\text{He}$  – изотопы гелия, содержащие два и один нейтрон в атоме соответственно. Для изотопов водорода приняты специальные названия – дейтерий и тритий и символы  $\text{D} \cong {}^2\text{H}$  и  $\text{T} \cong {}^3\text{H}$ . Атомный номер указывается в левом нижнем индексе –  ${}_1^1\text{H}$ ,  ${}_6^{12}\text{C}$  и т. д.

Но ядро – это не просто совокупность нуклонов, оно обладает определенным строением. Свойства ядер зависят от количества образующих их протонов и нейтронов и их соотношения. Энергия связи ядер (на один нуклон) с ростом массового числа сначала растет, а потом падает; наиболее прочные ядра – для  $A$  от 40 до  $\sim 120$ , примерно от  ${}^{40}\text{Ar}$  до  ${}^{119}\text{Sn}$ , среди которых самое прочное ядро –  ${}^{56}\text{Fe}$ . Здесь и далее выделяющаяся энергия отрицательна, затраченная – положительна.

На фоне этой общей закономерности выделяются ядра, в которых число протонов  $Z$  или число нейтронов  $A - Z$  равно одному из так называемых магических чисел: 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82 (плюс 40, 126, 152 – только для нейтронов). Это магические ядра. Наиболее устойчивы и



распространены в природе ядра (и соответствующие химические элементы), в которых и число протонов, и число нейтронов – магические. Это дважды магические ядра:  ${}^4\text{He}$ ,  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{28}\text{Si}$ ,  ${}^{40}\text{Ca}$ ,  ${}^{56}\text{Fe}$ ,  ${}^{208}\text{Pb}$ .

Большинство природных изотопов стабильны. У всех элементов от  ${}^1\text{H}$  до  ${}^{83}\text{Bi}$  (кроме  ${}^{43}\text{Tc}$  и  ${}^{61}\text{Pm}$ ) имеются устойчивые изотопы, атомы которых сохраняют свои ядра (т. е. неизменный набор протонов и нейтронов) в течение многих миллиардов лет.

Для легких элементов обычно самые устойчивые и распространенные изотопы с  $Z = N = A - Z$ :  ${}^4\text{He}$ ,  ${}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{14}\text{N}$ ,  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{20}\text{Ne}$ . С увеличением  $Z$  более устойчивыми становятся изотопы со все большим относительным количеством нейтронов (превышающим количество протонов в 1,5–1,6 раза для  $Z \geq 90$ ). Все природные и искусственные изотопы с  $Z > 83$  (начиная с Po) неустойчивы.

Это явление превращений неустойчивых ядер в более устойчивые с выделением легких частиц (электронов, позитронов или ядер  ${}^4\text{He}$ , называемых  $\alpha$ -частицами), а также электромагнитного излучения называется радиоактивным распадом (от лат. radio – излучаю, radius – луч, actions – активность). При радиоактивном распаде происходит самопроизвольное, т. е. без каких-либо внешних воздействий, превращение ядра в другое/другие ядро/ядра вследствие ядерных взаимодействий; изменение электронных оболочек при этом носит сопутствующий характер. В зависимости от того, какие легкие частицы испускаются при радиоактивном распаде, выделяют различные типы радиоактивного распада:  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\beta^+$ -распад (иногда выделяют как отдельный тип электронный захват) (табл. 4.2). Испускаемые при радиоактивном распаде высокоэнергетические электроны называют  $\beta$ -частицами, позитроны –  $\beta^+$ -частицами, а фотоны (кванты электромагнитного излучения в коротковолновой, высокоэнергетической части спектра, с  $\lambda \leq 10^{-11}$  м) –  $\gamma$ -частицами.

Таблица 4.2

*Классификация процессов радиоактивного распада*

Тип, обозначение		Выделяющиеся легкие частицы
Альфа-	$\alpha$ -Распад	${}^4_2\text{He}^{2+}$ ( $\alpha$ -частицы)
Бета-	$\beta^-$ -Распад	${}^0_{-1}\text{e}$ (электроны или $\beta^-$ -частицы)
	$\beta^+$ -Распад	${}^0_{-1}\text{e}^+$ (позитроны или $\beta^+$ -частицы)
	$\beta^-$ -Электронный захват	не выделяются

Кроме выделения  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц, радиоактивный распад часто сопровождается высвечиванием коротковолнового электромагнитного из-

лучения –  $\gamma$ -частиц, а также нейтрино (элементарная частица, не имеющая массы покоя и заряда).

Радиоактивное излучение обладает высокой энергией, проникает в вещество (и способно проходить через него), вызывая при этом различные химические процессы (ионизацию атомов, разрыв химических связей и др.). Для живых организмов в зависимости от количества и концентрации таких нарушений это может привести от мутаций (при малых радиационных воздействиях) до гибели. Проникающая способность зависит от энергии и массы частиц: тяжелые  $\alpha$ -частицы достаточно эффективно поглощаются даже слоем воздуха в  $\sim 10$  см или обычной бумагой; средний пробег  $\beta$ -частиц с типичными (околосветовыми) скоростями составляет  $\sim 10$  м воздуха или  $\sim 1$  мм свинца. Проницаемость  $\gamma$ -излучения еще выше, оно практически не поглощается воздухом; поглощение тем больше, чем тяжелее материал – пробег в свинце составляет десятки сантиметров. Поэтому защитные экраны в рентгеновских кабинетах делают из содержащего свинец стекла. Однако  $\alpha$ -излучение вовсе не является безобидным. Если источник излучения внешний, то воздух и одежда защитят вас от  $\alpha$ -излучения. Но если источник излучения находится внутри организма (что происходит при радиоактивном заражении воды, продуктов питания, местности), наоборот, тяжелые  $\alpha$ -частицы производят большие по масштабу биохимические поражения, чем  $\gamma$ -излучение.

#### **4.3. Электронное строение атома.**

##### ***Двойственная природа электрона. Квантовые числа***

Свойства микрочастиц, к которым принадлежат и электроны, таковы, что иногда они ведут себя как мельчайшие частицы, а иногда – как волна, которая может при движении огибать препятствия, интерферировать и т. п. Для того чтобы наглядно представить такое абстрактное понятие, как электронное строение атома, используют два предельных подхода.

В первом считают электрон частицей с очень малым размером (менее  $10^{-13}$  м, сравнимым с размером атомного ядра), однако движущимся вокруг ядра так, что его точное положение в данный момент времени определить нельзя – можно говорить только о вероятности нахождения электрона в данной точке  $W(x, y, z)$  с координатами  $(x, y, z)$ . Если представить, что его траектория светится некоторое время, то окажется, что некоторые области пространства вокруг ядра светятся сильнее – там электрон бывает чаще.

Наиболее удобен в химии второй подход. Электроны в атоме рассматриваются как почти ограниченные в пространстве атома «стоячие

волны» или не имеющие точно очерченных границ облака, в которых распределена (делокализована) электронная плотность, т. е. масса и заряд электрона.

Распределение электронной плотности в атоме можно количественно найти из решения уравнения австрийского физика Э. Шрёдингера

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

где  $h$  – постоянная Планка;

$m$  – масса электрона;

$E$  – его полная энергия;

$U$  – потенциальная энергия;

$x, y, z$  – координаты;

$\psi$  – волновая функция электрона (амплитуда его волнового движения в трехмерном пространстве).

При решении уравнения Шрёдингера находят энергию электрона и его волновую функцию  $\psi$ . Из этого следует, что состояние электрона в атоме описывается некоторой математической функцией, зависящей от координат  $x, y, z$ . Квадрат этой функции,  $\psi^2$ , пропорционален вероятности обнаружения электрона в точке  $(x, y, z)$  или электронной плотности по второму подходу.

Свойства электронов в атоме полностью определяются набором из четырех чисел, называемых квантовыми числами. Три числа – целые, четвертое – полуцелое. Электрону в атоме можно приписать набор четверки чисел, задающей конкретное выражение для  $\psi^2$ -функции, которая, в свою очередь, определяет энергию, импульс и прочие физические параметры, т. е. состояние электрона в атоме. Таким образом, набор этих возможных состояний электрона в атоме дискретен, их можно пересчитать. Возможные значения и взаимосвязь квантовых чисел следует из математического описания свойств электрона в атоме.

Главное квантовое число  $n$  – целое, положительное, изменяется от 1 до бесконечности, определяет энергию электрона в атоме.

Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число  $l$  – целое, неотрицательное, задает момент импульса электрона в атоме и форму электронного облака. Разрешенные значения  $0 \leq l \leq n-1$ .

Магнитное квантовое число  $m$  ( $m_l$ ) – целое, определяет ориентацию момента импульса электрона, связано с вращением электрона вокруг ядра и магнитными свойствами электрона. Разрешенные значения  $-l \leq m \leq l$ ;  $m$  пробегает  $2l+1$  значений (1 для  $l = 0$ , 3 для  $l = 1$ , 5 для  $l = 2$  и т. д.).

Наличие трех квантовых чисел связано с трехмерностью пространства, но электрон обладает свойством, не имеющим аналога для микро-частиц, – спином. Спин связывают с вращением электрона вокруг своей оси, он не связан с его движением в трехмерном пространстве, принимает значение  $(\pm \hbar)$ , где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка; спиновое квантовое число  $m_s$  равно  $-1/2$  или  $+1/2$ . Спин не может быть уничтожен, не бывает электрона без спина.

Итак, состояния электрона в атоме являются дискретными (счетными), каждое описывается своей волновой функцией, определяемой набором четырех квантовых чисел ( $n, l, m, m_s$ ), что обозначают  $\Psi(n, l, m, m_s)$ . Например,  $\psi(1, 0, 0, 1/2)$  –  $\psi$ -функция для  $n = 1, l = 0, m = 0, m_s = 1/2$ . Изменение любого квантового числа, кроме спинового, приводит к изменению конкретного математического выражения для  $\psi$ -функции. В химии обычно пользуются не понятием «волновая функция», а понятием «атомная орбиталь» (АО).

Состояние электрона в атоме без учета спина получило название атомная орбиталь (АО), т. е. АО однозначно задается значениями трех квантовых чисел ( $n, l, m$ ). Важно усвоить, что электрон обязательно находится в некотором состоянии, иначе он занимает некоторую атомную орбиталь и не может быть в каких-либо иных состояниях, кроме описываемых наборами ( $n, l, m$ ). Образно говоря, электрон в атоме обязательно «живет» на АО, он может в принципе переходить с одной АО на другую, но никогда не может оказаться «между» орбиталями. Атомная орбиталь, т. е. конкретные значения ( $n, l, m$ ), задает значения энергии, импульса и других свойств электрона (по сути, АО и  $\psi$ -функция – синонимы).

Для АО с разными  $l$  в химии приняты следующие обозначения.

Из соотношений между  $n, l$  и  $m$  следует, что значению  $n = 1$  соответствует одна АО  $(1, 0, 0)$  –  $\psi_{100}$  или  $1s$ ; для  $n = 2$  существуют четыре АО: одна  $2s$  – орбиталь  $(2, 0, 0)$  и три  $2p$  – орбитали  $(2, 1, -1)$ ,  $(2, 1, 0)$ ,  $(2, 1, 1)$ . Для  $n = 3$  имеется 9 различных АО и т. д. Таким образом, существует  $n^2$  орбиталей для соответствующего  $n$  (табл. 4.3.).

Таблица 4.3

*Обозначения атомных орбиталей*

Цифровое ( $l$ )	0	1	2	3	4	и т. д.
Буквенное	s	p	d	f	g	и т. д.

Для атома водорода уравнение Шредингера решается точно. С увеличением главного квантового числа волновые функции усложняются.

Значения энергии для соответствующих атомных орбиталей называют энергетическими уровнями, графическое изображение энергетиче-

ских уровней – энергетическими диаграммами (на энергетических диаграммах имеется только вертикальная ось – энергии).

Состояние атома с минимальной энергией называют основным, все остальные – возбужденными. Для атома водорода существует одно основное состояние: электрон находится на  $1s$  АО,  $1s^1$ .

Итак, с увеличением главного квантового числа электрон удаляется от ядра, становится менее прочно связанным с ним, его энергия увеличивается. Теперь рассмотрим влияние на состояние электрона азимутального числа  $l$ . Атомные орбитали с различными значениями  $l$  отличаются симметрией (формой) распределения электронной плотности, или, как говорят, для большей наглядности пространственной формой электронных облаков, что имеет важнейшее значение для понимания геометрии молекул.

Все  $s$ -орбитали сферические, их электронная плотность при постоянном расстоянии от ядра  $r$  не зависит от направления.

Все  $p$ -орбитали вытянуты вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , их электронная плотность (а также  $d$ -,  $f$ - и остальных) зависит не только от  $r$ , но и от направления. Значения  $\psi$   $2p$  меняют знак при прохождении через начало координат, электронная плотность имеет максимум при некотором  $r$  и убывает до 0 при  $r = 0$  и  $r \rightarrow \infty$  и при изменении направления до экваториальной плоскости. Например, для двух «лепестков»  $2p_x$ -АО значения  $\psi$ -функции противоположны: положительные для  $x > 0$  и отрицательные для  $x < 0$ . Форма  $3d$ -орбиталей еще сложнее, их количество равно пяти, они различны по симметрии:  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  эквивалентны ( $3d_{x^2-y^2}$  повернута на  $45^\circ$  относительно  $3d_{xy}$ ),  $3d_z^2$  отличается от них.

Чем больше значение  $n$ , тем дальше располагается электрон от ядра (в среднем) и тем слабее к нему притягивается, и, следовательно, тем выше энергия электрона на соответствующей орбитали (иногда говорят об энергии самой орбитали, что не совсем точно, так как орбиталь – абстрактное понятие и без электрона не обладает ни энергией, ни другими физическими характеристиками).

Для данного значения  $n$  размер электронного облака растет с увеличением  $l$ . Изменение числа  $m$  влияет только на ориентацию электронного облака, и только при наличии магнитного поля энергия электрона зависит от  $m$ .

В итоге, как было установлено экспериментально, энергия АО для нейтральных атомов в основном состоянии возрастает в следующей последовательности:

$1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-6s-4f-5d-6p-7s-5f-6d-7p$ ,  
которую нужно запомнить. Этому помогают правила Клечковского.

1. Энергия АО нейтральных атомов в основном состоянии возрастает в порядке увеличения суммы  $n + l$ .

2. При одном и том же значении этой суммы в порядке увеличения  $n$ .

В химии очень важной характеристикой является энергия электрона. Т. к. энергия движения атома как целого (тепловая) по величине гораздо меньше электронной, а энергия атомного ядра гораздо больше, но ядра остаются неизменными при химических реакциях. Химические превращения – это процессы с участием электронов.

Для того чтобы «оторвать» от нейтрального атома электрон, требуется затратить энергию. Энергия процесса

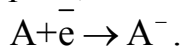


называется энергией (потенциалом) ионизации ( $I_A$ ) и равна разнице энергий между взаимодействующими, покоящимися на бесконечном расстоянии друг от друга  $A^+$  и электроном, с одной стороны, и покоящимся атомом  $A$  – с другой. Численно эта величина варьируется от примерно 4 эВ для атомов щелочных металлов до 24,6 эВ для гелия. Естественно, что энергия отрыва второго и последующих электронов будет еще больше и, чтобы до «основания», т. е. до ядра и электронов, «разобрать» атом с не слишком большим  $Z$ , потребуется от нескольких сотен до нескольких тысяч электрон-вольт. За ноль энергии принимают именно энергию невзаимодействующих, покоящихся электронов, так что энергия любого электрона в атоме отрицательна.

В атоме водорода электрон один, электронная энергия и энергия атома – полные синонимы. Примечательно, что экспериментально измеренная энергия ионизации совпадает с вычисленной и равна 13,6 эВ. Основное состояние – электрон на  $1s$ -АО, т. е.  $1s^1$ .

Совпадают вычисленное и экспериментальное значение второго потенциала ионизации He, т. е. отрыва электрона от одноэлектронной частицы  $He^+$ , а вот первый потенциал ионизации He двухэлектронной частицы оказывается равным 24,6 эВ, что существенно меньше, чем 54,4. Причина понятна: межэлектронное отталкивание в атоме He уменьшает притяжение электронов к ядру по сравнению с одноэлектронным  $He^+$ . Показано, что эффективный заряд ядра для атома He составляет примерно  $1,7 < 2$ .

Атом может не только терять, но и присоединять электроны в виде



Энергия процесса присоединения электрона к частице называется энергией сродства частицы  $A$  к электрону или просто сродством к электрону ( $E_A$ ).

Итак, электрон в атоме «детально вымерен и высчитан» – все его возможные состояния можно пронумеровать и охарактеризовать четверкой чисел, три из которых целые, а одно имеет всего два возможных значения. Поразительно, что при этом природа запрещает наличие в атоме хотя бы двух одинаковых (лучше и точнее сказать – находящихся в одинаковом состоянии) электронов! Это фундаментальное свойство электрона называется принципом Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел. Подчеркнем, что из него неизвестно исключений.

#### **4.4. Электронное строение атомов химических элементов и периодическая система Д.И. Менделеева**

Принцип Паули может быть перефразирован: на одной атомной орбитали может размещаться не более двух электронов с разными спинowymi числами. Такую АО называют заполненной, а электроны на ней – спаренными. Атомная орбиталь, содержащая один электрон, называется полузаполненной (частично заполненной), а электрон – неспаренным. Незаполненная электронами АО называется вакантной.

Ещё раз напомним, что АО не орбита, по которой вращается электрон, как Земля вокруг Солнца, не некоторое пространство вокруг ядра, в котором «размещается» электрон, а абстрактное понятие, математическая  $\Psi$ -функция, три значения квантовых чисел ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ), полностью характеризующие энергию и другие свойства электрона. Количество электронов на энергетическом уровне с данным  $l$  обозначают индексом справа вверху от символа АО. Убедитесь самостоятельно, рассмотрев все допустимые значения квантовых чисел, что всего в атоме может находиться не более двух электронов с  $n = 1$  (единственное разрешенное значение  $l = 0$  и  $m = 0$ ), не более восьми электронов для  $n = 2$ , не более 18 для  $n = 3$  и вообще не более  $2n^2$  для произвольного  $n$ . Максимальное количество электронов с определённым  $l$  для каждого электронного слоя составляет  $ns^2$ ,  $np^6$  ( $n > 2$ ),  $nd^{10}$  ( $n > 3$ ),  $nf^{14}$  ( $n > 4$ ) и т. д.

Электроны с одинаковым значением  $n$  называют электронным слоем. Можно сказать (хотя и с оговорками), что такие электроны действительно чаще находятся в некотором слое, описанном вокруг ядра, или, согласно другому подходу, образуют слой электронной плотности вокруг ядра. Однако не следует забывать, что электронное облако не имеет точно очерченных границ. Исторически сложились буквенные обозначения электронных слоев (табл. 4.4):

Энергетические уровни с одинаковым  $l$  называют подуровнями (2p-подуровень, d-подуровни и т. п.).

Таблица 4.4

*Обозначение квантовых чисел*

Главное квантовое число, $n$	1	2	3	4	5	и т. д.
Обозначение электронного слоя	K	L	N	O	P	и т. д.

Заполнение орбиталей электронами происходит согласно двум основополагающим законам природы – принципу наименьшей энергии и принципу Паули.

Согласно первому принципу, заселение АО электронами начинается с орбитали, имеющей самую низкую энергию (1s), затем последовательно, по мере повышения их энергии, заполняются остальные АО (расположение энергетических уровней определяется правилами Клечковского).

Основным состоянием одноэлектронных частиц будет состояние с  $n = 1$  и  $l = 0$ , т. е. электрон на 1s-орбитали.

Электроны в атоме подчиняются также правилу Гунда, гласящему, что заселение АО электронами происходит таким образом, чтобы при выполнении принципов минимума энергии и Паули суммарный спин атома был максимальным (правило Гунда справедливо только для основного состояния частиц и может нарушаться для возбужденных состояний).

Совокупность заполненных (полностью или частично) атомных орбиталей частицы называется её электронной конфигурацией. Электронные конфигурации H  $1s^1$ , He  $1s^2$ , Li  $1s^2 2s^1$ , Be  $1s^2 2s^2$ , B  $1s^2 2s^2 2p^1$  для основных состояний. Для их построения достаточно принципа Паули.

Иная ситуация – для углерода. Четыре электрона второго слоя можно распределить по АО двумя отличающимися по энергии способами. По правилу Гунда у атома углерода должна быть конфигурация  $1s^2 2s^2 2p_x^1 p_y^1$  с суммарным спином 1 для валентных электронов, а не  $1s^2 2s^2 2p_x^2$  с суммарным спином 0.

Русский химик Дмитрий Иванович Менделеев в 1869 г., основываясь на периодичности физических и химических свойств простых веществ и соединений в зависимости от их молярной массы (или атомного веса), предложил Периодическую систему элементов (ПС). Химические элементы были сведены в таблицу, в которой элементы классифицировались по группам и периодам. Дальнейшее развитие науки показало, что идеи Д.И. Менделеева не только подтвердились, но и были обнаружены предсказанные им и не открытые в то время элементы. Впоследствии было уточнено, что все свойства атомов определяются не массой, а атомным номером, который однозначно задает электронную конфигу-



рацию. На сегодняшний день существуют другие варианты ПС, но суть, заложенная Д.И. Менделеевым, остается неизменной.

Каждому элементу в порядке возрастания  $Z$  отводится в ПС своё место (буквально – своя «клетка»), где рядом с символом элемента приводятся атомный номер, средняя атомная масса для природного содержания изотопов, иногда конфигурация валентных электронов и другая информация. У  ${}_1\text{H}$  и  ${}_2\text{He}$  электроны заполняют только первый электронный слой ( $n = 1$ , К-слой).

Для элементов от 3 до 10 (от  ${}_3\text{Li}$  до  ${}_{10}\text{Ne}$ ) заполняется второй слой, относительно второго первый слой (полностью заполненный) оказывается внутренним. Внутренние электроны находятся очень близко от ядра, прочно связаны с ним и поэтому не участвуют в химических превращениях (табл. 4.5).

Для превращения важны электроны с наибольшим (для основного состояния) значением  $n$  – электроны внешнего (как показано далее, для d- и f-электронов и предвнешнего) слоя, называемые валентными.

Таблица 4.5

*Электронная конфигурация атомов 2-го периода*

$Z$	эле- мент	Электронная конфигурация	Размещение электронов на атомных орбиталях					Число неспаренных электронов
1	H	$1s^1$	↑					1
2	He	$1s^2$	↑↓					0
3	Li	$1s^2 2s^1$	↑↓	↑				1
4	Be	$1s^2 2s^2$	↑↓	↑↓				0
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	↑↓	↑↓	↑			1
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	↑	↑		2
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Заполнение электронами АО элементов с  $Z$  от 11 до 18 (от Na до Ar) происходит аналогично элементам с  $Z$  от 3 до 10, только при полностью заполненном втором (здесь – внутреннем) электронном слое происходит последовательное заполнение АО третьего, валентного слоя, так что электронные конфигурации меняются от  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  для Na до  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6$  для Ar. Периодически повторяются те же самые комбинации квантовых чисел, что и для элементов с атомным номером, отличающимся на 8. Логично, что последовательности элементов от 1 до 2, от 3 до 10, от 11 до 18 называли периодами (первым, вто-

рым, третьим соответственно). Графически периоды занимают горизонтальные строки в длинной форме периодической системы.

Казалось бы, что в третьем периоде должно быть не 8, а 18 ( $2 + 6 + 10$ ) элементов вследствие появления 3d-АО. Это действительно могло бы быть так, если бы не изменение относительного расположения энергетических уровней 3d-АО и 4s-АО. Взаимное отталкивание находящихся в одном слое s-, p-, d- и f-электронов различно, а энергии ns-,  $(n - 1)$  d-,  $(n - 2)$  f- электронов близки, и поэтому энергия 4s-электронов оказывается ниже, чем 3d, и десять элементов, у которых происходит последовательное заполнение 3d-АО, – это элементы четвертого периода: с  $Z$  от 21 до 30; от Sc  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$  до Zn  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$ . А начинается четвертый период с  ${}_{19}\text{K}$ ,  $[\text{Ar}] 4s^1$  и  ${}_{20}\text{Ca}$ ,  $[\text{Ar}] 4s^2$ .

Далее вы можете сами потренироваться в построении ПС. Четвертый период закончится  ${}_{36}\text{Kr}$ ,  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$ . Пятый также включает 18 элементов: два s-элемента, Rb и Sr, десять d-элементов (от Y до Cd), шесть p-элементов (от In до Xe).

Элементы с одинаковой электронной конфигурацией объединяют в группы (подгруппы). В таблице (часто) арабскими цифрами приведена современная международная нумерация групп, а римскими – традиционная. В традиционной восемь групп подразделяют на главные (A) и побочные (B) подгруппы. В главные входят s- и p-элементы (имеющие валентные либо только s-электроны, либо s- и p-), называемые непереходными.

В побочные подгруппы относят d- и f-элементы. Эти элементы называются переходными. Все переходные элементы – металлы.

В шестом и седьмом периодах заполняются 4f- и 5f-АО соответственно. Эти f-элементы выделяют в два отдельных семейства лантаноидов и актиноидов по 14 f-элементов (Ce – Lu и Th – Lr). Фактическая электронная конфигурация La  $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ , а не предсказанная из правила  $n+l$   $[\text{Xe}]4f^1 6s^2$ , поэтому обычно лантан относят подгруппе III В и d-элементам. Но по правилу  $n+l$  лантан должен быть первым f-элементом, а лютеций с полностью заполненным f-подуровнем и конфигурацией  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$  логичнее было бы отнести к d-элементам и включить в международную группу 3 или III В. Такой вариант классификации указан в сверхдлинной форме ПС, поэтому не следует удивляться тому, что La отнесён в одном месте к d-, а в другом – к f-элементам. Аналогичная ситуация и с актиноидами. Эта возможность неоднозначной классификации никак не сказывается на свойствах элементов и не имеет большого значения.

Встречаются и другие исключения из правил заполнения электронных конфигураций. Их в ПС около десятка. Самое важное – металлы

подгруппы IB (Cu, Ag, Au), у которых фактически имеются электронные конфигурации  $(n-1)d^{10}ns^1$ , а не «теоретические»  $(n-1)d^9ns^2$ . Исключения связаны с тем, что энергии  $(n-2)f$ ,  $(n-1)d$  и  $ns$ -электронов мало отличаются, а заполненные и полузаполненные подуровни ( $d^{10}$ ,  $f^{14}$ ,  $d^5$ ,  $f^7$ ) имеют повышенную устойчивость

В длинной (развернутой) форме ПС 18 столбцов по количеству международных групп и 7 строк по количеству периодов, в сверхдлинной – 32 столбца,  $ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^6$  – по максимальному количеству внешних электронов.

В короткой форме ПС объединяют в один столбец элементы главной и соответствующей побочной подгрупп, причем элементы триад (групп 8–10 или подгруппы VIIIB) помещают в один восьмой столбец, и столбцов получается восемь. Но начиная с 4-го периода в каждом из первых семи столбцов оказывается по два элемента главной и побочной подгрупп. Поэтому периоды с 4-го по 6-й делят на два ряда каждый – непереходных и переходных элементов; строчки также делят на две, и всего их получается 10: первые три соответствуют первым трем периодам; строки 4–5, 6–7, 8–9 – периодам 4-му, 5-му, 6-му; десятая строка – 7-му периоду, пока неполному.

При этом приходится каждый ряд размещать в двух строках. Например, в первом ряду d-элементов, элементы от  ${}_{21}\text{Sc}$  до  ${}_{28}\text{Ni}$  оказываются в 4-й строке, а  ${}_{29}\text{Cu}$  и  ${}_{30}\text{Zn}$  в пятой. Непереходные элементы периодов «разрываются» десяткой d-элементов и тоже попадают в разные строки: s-элементы ( ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$ ) – в четвертую, p-элементы (от  ${}_{31}\text{Ga}$  до  ${}_{36}\text{Kr}$ ) – в пятую.

Семейства лантаноидов и актиноидов обычно помещают отдельно, вне таблицы ПС. Сверхдлинная форма включает семейства f-элементов в саму таблицу, которая насчитывает тогда  $2 + 6 + 10 + 14 = 32$  столбца и 7 строк по числу периодов, но такая форма неудобна для типографского воспроизведения. У каждой формы ПС есть свои достоинства и недостатки, но сверхдлинная форма точнее отражает электронное строение атомов.

Семейства лантаноидов и актиноидов обычно помещают отдельно, вне таблицы ПС. Сверхдлинная форма включает семейства f-элементов в саму таблицу, которая насчитывает тогда  $2 + 6 + 10 + 14 = 32$  столбца и 7 строк по числу периодов, но такая форма неудобна для типографского воспроизведения. У каждой формы ПС есть свои достоинства и недостатки, но сверхдлинная форма точнее отражает электронное строение атомов (табл. 4.6).

Таблица 4.6

## Размещение элементов по подгруппам в ПС

Группа	Подгруппа	Валентные электроны	Элементы	Семейства
1	IA	$ns^1$	$({}_1\text{H}), {}_3\text{Li}-{}_{87}\text{Fr}$	s
2	IIA	$ns^2$	${}_4\text{Be}-{}_{88}\text{Ra}$	
3	IIIB	$(n-1)d^1ns^2$	${}_{21}\text{Sc}-{}_{89}\text{Ac}$	d
4	IVB	$(n-1)d^2ns^2$	${}_{22}\text{Ti}-{}_{104}\text{Db}$	
5	VB	$(n-1)d^3ns^2$	${}_{23}\text{V}-{}_{105}\text{Jl}$	
6	VIB	$(n-1)d^4ns^2$	${}_{24}\text{Cr}-{}_{106}\text{Rf}$	
7	VIIB	$(n-1)d^5ns^2$	${}_{25}\text{Mn}-{}_{107}\text{Bh}$	
8	VIII (элементы триад)	$(n-1)d^6ns^2$	${}_{26}\text{Fe}-{}_{108}\text{Hn}$	
9		$(n-1)d^7ns^2$	${}_{27}\text{Co}-{}_{109}\text{Mt}$	
10		$(n-1)d^8ns^2$	${}_{28}\text{Ni}-{}_{110}\text{Э}$	
11	IB	$(n-1)d^{10}ns^1$	${}_{29}\text{Cu}-{}_{79}\text{Au}$	
12	IIB	$(n-1)d^{10}ns^2$	${}_{30}\text{Zn}-{}_{80}\text{Hg}$	
13	IIIA	$ns^2np^1$	${}_5\text{B}-{}_{81}\text{Tl}$	p
14	IVA	$ns^2np^2$	${}_6\text{C}-{}_{82}\text{Pb}$	
15	VA	$ns^2np^3$	${}_7\text{N}-{}_{83}\text{Bi}$	
16	VIA	$ns^2np^4$	${}_8\text{O}-{}_{84}\text{Po}$	
17	VIIA	$ns^2np^5$	$({}_1\text{H}), {}_9\text{F}-{}_{85}\text{At}$	
18	VIIIA	$ns^2np^6$	${}_2\text{He}-{}_{86}\text{Rn}$	

От положения элемента в ПС полностью зависят его физико-химические свойства, причем изменяются они с ростом  $Z$  периодически. Для иллюстрации периодичности свойств удобнее всего орбитальные радиусы атомов,  $R_{\text{орб}}$  – расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности. Для H –  $R_{\text{орб}}$  равен борвскому радиусу,  $\sim 0,5 \text{ \AA}$ . Для He возрастают заряд ядра и соответственно притяжение электронов к ядру, что должно уменьшать  $R_{\text{орб}}$ . Но в противоположную сторону действует межэлектронное отталкивание (экранирование), которое должно уменьшать притяжение электронов к ядру и увеличивать их среднее расстояние от ядра. Более сильным оказывается первый эффект. Таким образом,  $R_{\text{орб}}(\text{He}) < R_{\text{орб}}(\text{H})$ . При переходе к Li более существенным оказывается увеличение числа электронных слоев с 1 до 2 – электроны с  $n = 2$  оказываются более удаленными от ядра, чем для  $n = 1$  не только для атомов H, но и для многоэлектронных частиц.

Чтобы понять зависимость  $R_{\text{орб}}$  от  $Z$  важно усвоить две тенденции. Внутри периода орбитальные радиусы уменьшаются слева направо вследствие того, что в пределах одного электронного слоя увеличение заряда ядра преобладает над межэлектронным отталкиванием. По под-

группе  $R_{\text{orb}}$  увеличиваются сверху вниз вследствие того, что увеличение числа электронных слоев доминирует над увеличением  $Z$ . Интересно, что зависимость экспериментально измеренных энергий ионизации от  $Z$  имеет противоположный характер по сравнению с  $R_{\text{orb}}(Z)$ . Это понятно, так как причины этой периодической зависимости те же: чем дальше находится валентный электрон от ядра и чем меньше эффективный заряд ядра, тем меньшая энергия тратится на его отрыв от атома. Поэтому наименьшая энергия ионизации в периоде всегда у элементов подгруппы IA (щелочных металлов), наибольшая – для VIIA (благородных газов). По подгруппе потенциалы ионизации уменьшаются сверху вниз, от Li к Fr, O к Po, F к At, и т. п.

Зависимость сродства к электрону  $E_e$  от  $Z$  сложнее, но можно выделить главное. Энергетически выгодно присоединение электрона к таким атомам, для которых при этом будет завершаться электронный слой (или стремиться к завершению, а также будет образовываться полузаполненный подуровень). Прежде всего, это атомы галогенов (группа VIIA), для которых  $E_e$  составляет приблизительно  $-3$  эВ (минимальная величина для Cl и F около  $-3,5$  эВ); сродство к электрону отрицательно (т. е. его присоединение энергетически выгодно) также для H, O, P и многих других атомов.

Отметим, что изотопы любого элемента, естественно, имеют одинаковую электронную конфигурацию и определяемые ей свойства, включая химические (от размера атомов, потенциала ионизации и расположения энергетических уровней до стехиометрии соединений). Различия проявляются только в свойствах, связанных с массой атомов, например в скоростях протекания реакций – изотопный эффект (наиболее существенен для изотопов водорода, у которых массы отличаются в 2–3 раза, и незначителен для других элементов), и в магнитных свойствах.

В природе не обнаружено до настоящего времени элементов с  $Z > 92$  (трансурановых), а также практически не встречается технеций  $^{43}\text{Tc}$ , прометий  $^{61}\text{Pm}$ , астат  $^{85}\text{At}$  и  $^{87}\text{Fr}$  франций. Эти элементы получены искусственным путем, с помощью ядерных реакций. Однако их электронное строение и физико-химические свойства полностью соответствуют изложенным закономерностям ПС.

Ядра некоторых природных изотопов и всех искусственно полученных неустойчивы, эти изотопы радиоактивны. При  $Z > 92$  становятся неустойчивыми все ядра, причем чем больше  $Z$ , тем неустойчивее. Современные физические методы исследования позволяют регистрировать буквально единичные ядра таких элементов, полученных в ускорителях при условиях, далеких от нормальных; времена жизни таких частиц со-

ставляют от минут до долей секунды. Новые элементы синтезируют иногда по несколько изотопов в год, поэтому трудно точно сказать, на котором элементе обрывается сегодня ПС. Вряд ли пока можно говорить о химии этих элементов из-за очень малого, буквально в штуках атомов, их количества, короткого времени жизни и, как следствие, – неизученности свойств.

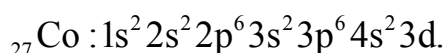
Будут ли  ${}_{121}\text{Э} - {}_{138}\text{Э}$  g-элементами? Ответа на этот вопрос пока нет. Скорее всего, он риторический, так как пока что с ростом  $Z$  ядра оказываются все менее стабильными. Впрочем, не опровергнута гипотеза о существовании «острова» стабильности для дважды магических ядер с  $Z = 114$  или  $126$ .

Очень интересно, сколько новых элементов еще может быть получено? Современные теоретические расчеты показывают, что ПС должна закончиться примерно при  $Z = 150\text{--}168$ . При дальнейшем росте  $Z$  резко возрастает размер ядра и теоретики предсказывают электронный захват К- и L-электронов ядром, вместо синтеза новых элементов будут образовываться изотопы известных.

**Пример 1.** Напишите электронную формулу кобальта, имеющего в ПСЭ № 27, в порядке заполнения уровней и подуровней. Определите формирующий электрон и укажите его квантовые числа, представьте электронную конфигурацию элемента в порядке расположения уровней и подуровней. Определите тип элемента.

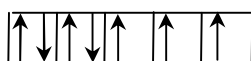
Решение.

Заполнение орбиталей кобальта электронами происходит в следующей последовательности:



Формирующим электроном является тот, который последним заполняет орбитали атома. У кобальта – это d-электрон. По названию подуровня формирующего электрона определяется тип элемента. Поэтому кобальт относится к d-элементам.

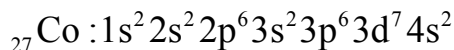
Для формирующего электрона, находящегося на 3d-подуровне, главное квантовое число равно 3, орбитальное (побочное) квантовое число (d-подуровня)  $l = 2$ . Чтобы определить магнитное квантовое число  $m_l$  и спиновое квантовое число  $m_s$ , составим графическую схему заполнения d-подуровня



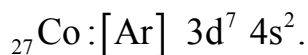
$$m_l: -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2.$$

Из схемы определяем  $m_l = -1$ ,  $m_s = -1/2$ .

Электронная конфигурация кобальта в порядке расположения уровней и подуровней



или более кратко



**Пример 2.** Для теллура, имеющего электронную конфигурацию  $_{52}\text{Te}:[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$ , укажите электронную формулу валентных подуровней элемента и покажите графически распределение электронов на этих подуровнях. Определите суммарное значение спинового квантового числа  $m_s$  электронов на каждом валентном подуровне. К какому типу элементов относится теллур?

Решение.

Формирующий р-электрон теллура расположен на последнем энергетическом уровне, поэтому подуровни этого уровня будут валентными  $5s^2 5p^4$ .

На подуровне 5s суммарный спиновый момент электронов равен

$$\sum m_s = 1/2 + (-1/2) = 0, \text{ а на подуровне } 5p \text{ он составляет}$$

$$\sum m_s = 3(1/2) + (-1/2) = 1.$$

Так как теллур имеет формирующий р-электрон, то он относится к р-элементам.

**Пример 3.** Электронная конфигурация атомов элементов циркония и олова соответственно  $_{40}\text{Zr}:[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$  и  $_{50}\text{Sn}:[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ . Объясните положение этих элементов в ПСЭ.

Решение.

Внешние электроны обоих атомов расположены на энергетическом уровне со значением главного квантового числа  $n = 5$ , следовательно, это элементы 5 периода.

Формирующий d-электрон циркония находится на предвнешнем энергетическом уровне, поэтому валентные электроны элемента расположены на предвнешнем и внешнем подуровнях  $4d^2 5s^2$ . У олова формирующим является р-электрон внешнего энергетического уровня, и его валентные электроны находятся лишь на внешних подуровнях  $5s^2 5p^2$ . Сумма валентных электронов Zr и Sn равна четырем, и оба элемента находятся в IV группе. Поскольку формирующий электрон циркония принадлежит предвнешнему уровню, то Zr – элемент побочной подгруппы В, по принадлежности формирующего электрона олова внешнему уровню Sn – элемент главной подгруппы А. Поскольку сумма валентных электронов Zr и Sn одинакова, то они являются химиче-

скими аналогами, но не являются электронными аналогами: у них различна электронная конфигурация валентных электронов.

**Пример 4.** На основании электронного строения атома серы определите число электронов, принимающих участие в восстановлении и окислении этого атома. Металлические или неметаллические свойства более выражены у данного элемента? Перечислите все валентности, которые может проявлять элемент. Какова их особенность?

Решение.

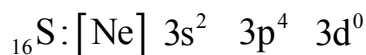
Электронная конфигурация атома серы  ${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . До устойчивого октета на внешнем уровне атому не хватает двух электронов. Принимая их, атом серы проявляет свойства окислителя (например, в  $\text{H}_2\text{S}$ ):  $\text{S} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$ .

Как восстановитель атом серы может отдавать электроны внешнего уровня (максимально шесть, например, в  $\text{SF}_6$ ):  $\text{S} - 6e \rightarrow \text{S}^{6+}$ .

Сера является типичным неметаллом. Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов в атоме в основном и возбужденном состояниях. Неспаренные электроны могут принимать участие в образовании химической связи между атомами в молекулах.

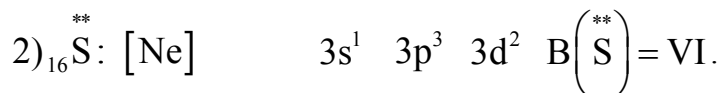
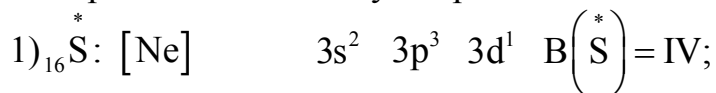
В атоме серы на последнем (валентном) энергетическом уровне есть пять свободных орбиталей d-орбиталей.

Схема заполнения электронами валентных орбиталей серы в основном состоянии



показывает, что валентность (В) её в этом состоянии четная и равна двум:  $\text{B}(\text{S}) = \text{II}$ .

Последовательное возбуждение атома путем разделения (распаривания) электронных пар и перевод электронов на свободные орбитали в пределах валентного уровня создает всякий раз две новые валентности, что приводит снова к суммарной четной валентности:



Таким образом, сера может проявлять только четную валентность II, IV, VI.



#### 4.5. Строение молекул и химическая связь

Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции.

Положительно заряженные ионы (образующиеся при потере электронов) называют катионами, отрицательно заряженные ионы (образующиеся при приобретении электронов) – анионами. Заряд ионов редко превышает 3, т. е. атомы редко теряют или приобретают более трех электронов.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют валентными. Некоторые элементы и их валентные электроны перечислены в приведенной выше таблице 4.7.

Таблица 4.7

*Некоторые элементы и их валентные электроны*

Один валентный электрон (группа 1, щелочные металлы)			Два валентных электрона (группа 2, щелочноземельные металлы)			Шесть валентных электронов (группа 6, халькогены)			Семь валентных электронов (группа 7, галогены)		
1	Водор.	H <sup>+</sup>	4	Бериллий	Be <sup>2+</sup>	8	Кислор	O <sup>2-</sup>	1	Водород	H <sup>-</sup>
3	Литий	Li <sup>+</sup>	12	Магний	Mg <sup>2+</sup>	16	Сера	S <sup>2-</sup>	9	Фтор	F <sup>-</sup>
11	Натрий	Na <sup>+</sup>	20	Кальций	Ca <sup>2+</sup>	34	Селен	Se <sup>2-</sup>	17	Хлор	Cl <sup>-</sup>
19	Калий	K <sup>+</sup>	38	Стронций	Sr <sup>2+</sup>	52	Теллур	Te <sup>2-</sup>	35	Бром	Br <sup>-</sup>
37	Рубид.	Rb <sup>+</sup>	56	Барий	Ba <sup>2+</sup>	84	Полоний	Po <sup>2-</sup>	53	Иод	I <sup>-</sup>
55	Цезий	Cs <sup>+</sup>									

В ней также указаны атомные номера элементов и наиболее распространенные ионы. Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены в периодической системе элементов в группы от I до VIII, причем номер группы совпадает с числом валентных электронов.

##### 4 5.1. Типы химической связи и физические свойства соединений

Разные типы химической связи между атомами в молекулах определяют их разные физические свойства. Если соединение имеет ковалентную неполярную связь, т. е. симметричные относительно ядер атомов общие электронные облака небольшого размера, взаимодействие

молекул между собой мало. Вещества, образованные такими молекулами, имеют низкие температуры кипения и плавления.

Например, свободный хлор  $\text{Cl}_2$ , в молекуле которого ковалентная неполярная связь, газообразен.

В большинстве случаев при непосредственном соединении элементов I и II групп периодической системы с элементами VI и VII групп получаются ионные соединения с высокими температурами плавления и кипения, расплавы которых проводят электрический ток. Следует заметить, что в хлориде натрия положительно заряженный ион натрия притягивает к себе отрицательно заряженный ион хлора не только своей молекулы, но и других молекул  $\text{NaCl}$ . Такое взаимодействие приводит к тому, что фактически молекулы существуют только лишь в газе, когда вероятность столкновения между молекулами мала. В твердом веществе не существует отдельных молекул  $\text{NaCl}$ , так как силы взаимодействия каждого иона со всеми ионами, которые его окружают, одинаковы. Поэтому говорят, что данное твердое вещество состоит из ионов.

Если в состав молекулы входят не 2, а большее число атомов, то связь между ними может быть различной. Например, в молекуле сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  связь между атомами натрия и кислорода ионная, а между O и S – ковалентная, полярная. Наличие ионной связи в таких молекулах определяет физические свойства веществ – сульфат натрия при обычной температуре твердое вещество (рис. 4.1).

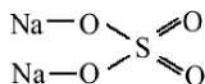


Рис. 4.1. Структурная формула сульфата натрия

В металлах связь между атомами, ионами и обобществленными электронами определяется их расположением в кристаллической решетке металла, поэтому при обычных температурах металлы – твердые вещества (исключение – ртуть), обладающие высокой тепло- и электропроводностью, имеющие характерный «металлический блеск».

Образование молекул из атомов происходит в результате взаимодействия электронных облаков отдельных атомов. По современным представлениям химическая связь имеет электрическую природу, но осуществляется она по-разному.

Если нуклоны благодаря ядерным силам образуют атомные ядра, ядра и электроны вследствие электромагнитных сил – атомы, то следующий уровень структурирования материи более разнообразен – это молекулы, полимеры, кристаллы, жидкости. Молекулы состоят из атомов, при этом энергия понижается по сравнению с энергией изолированных невзаимодействующих атомов. Величина этого понижения

в расчете на пару связанных атомов составляет  $\sim 1$  эВ или  $\sim 100$  кДж/моль (сравните с типичными энергиями электрона в атоме, с одной стороны, и энергией связи нуклонов в ядре – с другой).

Взаимодействия, скрепляющие в единое целое молекулы, полимеры, а часто – кристаллы и жидкости. Эти взаимодействия принято называть химической связью. Её природа – электромагнитная, разновидности – ковалентная, ионная и металлическая связь.

Взаимодействия, приводящие к образованию связей между частицами, разделяют на два класса – ковалентные и нековалентные. Принято выделять три основных вида химической связи – ионная, ковалентная и металлическая.

#### 4.5.2. Современные теории химических связей. Ковалентная связь

*Ковалентная связь* – связь, появляющаяся в результате образования общих электронных пар, возникающих при объединении валентных электронов разных атомов. Количество электронов, которое атом может использовать для образования химических связей, определяет валентность элемента. Элементы, имеющие одинаковое максимальное число валентных электронов, образуют группу элементов в периодической системе. При этом номер группы совпадает с максимальным количеством валентных электронов (исключение – азот, кислород, фтор, гелий, неон).

Элементы, имеющие все валентные электроны на внешнем энергетическом уровне, как элементы II и III периода, располагаются в главных подгруппах. Элементы, у которых валентные электроны расположены на внешнем и частично на предвнешнем энергетическом уровнях, образуют побочную подгруппу. Есть два механизма образования ковалентной связи. Первый механизм образования ковалентной связи заключается в том, что два неспаренных электрона двух разных атомов образуют общее электронное облако, которое окружает ядра обоих атомов. Вступающие в связь атомы как бы обмениваются электронами. Такой механизм образования ковалентной связи называется обменным.

Графически это можно представить по-разному:

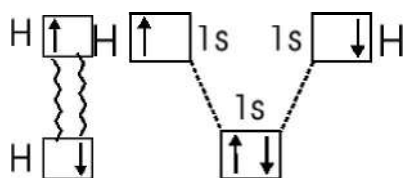
- с помощью записи внешних электронов в виде точек, окружающих знак элемента



- с помощью черточки, которая символизирует общую электронную пару



- с помощью обозначения орбиталей, в которых находятся электроны, идущие на образование химической связи (рис. 4.2).



*Рис. 4.2. Схема перехода электронов при образовании ковалентной неполярной связи в молекуле водорода*

Более низкое расположение орбитали с двумя электронами указывает на то, что общее электронное облако имеет меньшую потенциальную энергию. Волнистая линия изображает спаривание электронов;

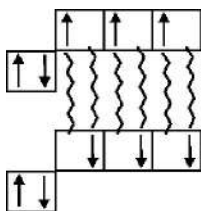
- с помощью рисунка, показывающего перекрывание электронных облаков валентных электронов реагирующих атомов (рис. 4.3).



*Рис. 4.3. Перекрывание электронных облаков валентных электронов в молекуле водорода*

Связь между атомами может быть образована и несколькими электронными парами, и при увеличении числа общих электронных пар прочность ее увеличивается.

Так, атом азота имеет три неспаренных электрона. Тогда в молекуле  $N_2$  между двумя атомами будет три общих электронных облака (рис. 4.4)  $:N:N:$  или  $N \equiv N$ .



*Рис. 4.4. Схема перехода электронов при образовании ковалентной неполярной связи в молекуле азота*

Для образования такой связи требуется сближение атомов на достаточно близкое расстояние,  $\sim 1$  А.

Важнейшими характеристиками ковалентной связи является её длина и энергия. Длина связи – расстояние между центрами (ядрами) связанных атомов. Энергия связи может быть определена как энергия,

необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии диссоциации.

*Ковалентность.* В зависимости от их электронной конфигурации, атомы способны образовывать разное количество ковалентных связей, это количество выше мы называли валентностью, но более правильно будет говорить о ковалентности элемента. Ковалентность – это количество образованных данным элементом ковалентных связей. Именно ковалентность атомов, однозначно определяемая их электронной конфигурацией, диктует строгую стехиометрию всех молекулярных соединений и является причиной основного закона химии – закона эквивалентов. Таким образом, любые молекулярные соединения – стехиометрические, или дальтониды.

Ковалентная связь характеризуется насыщенностью и направленностью. Насыщаемость ковалентной связи проявляется в том, что одна орбиталь атома с неспаренным электроном может принимать участие в образовании только одной ковалентной химической связи.

Направленность ковалентной связи обусловлена направленностью в пространстве перекрывающихся атомных орбиталей. При этом перекрывание электронных облаков может осуществляться двумя путями:

1. Если электронные облака перекрываются по линии, соединяющей центры этих облаков, то образующаяся при этом связь называется  $\sigma$  (сигма)-связью. Чем больше перекрывание облаков, тем прочнее связь (рис 4.5, рис 4.6):

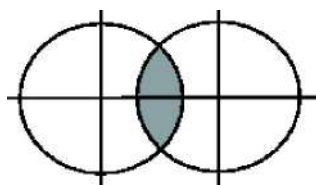


Рис. 4.5. Образование  $\sigma_s$ -связи



Рис. 4.6. Образование  $\sigma_p$ -связи

2. Если электронные облака перекрываются по обе стороны от линии, соединяющей центры облаков, то такая связь называется  $\pi$  (пи)-связью (рис. 4.7).

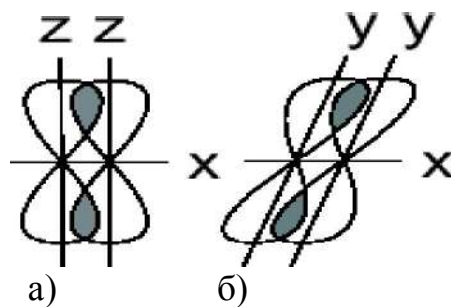
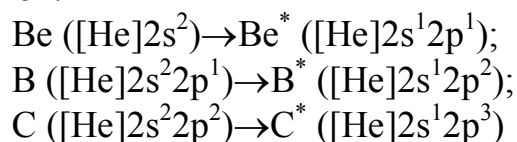


Рис. 4.7. Образование: а)  $\pi_{pz}$ -связи; б)  $\pi_{py}$ -связи

Для рассмотренного выше обменного механизма ковалентность атомов равна количеству неспаренных электронов. Как уже говорилось выше, количество неспаренных электронов равно валентности элемента, но существуют элементы, у которых количество валентных электронов не соответствует характерной валентности. Для атомов этих элементов реализуется увеличение количества способных к образованию ковалентных связей электронов путем возбуждения (промотирования) валентных электронов:



с двумя, тремя или четырьмя электронами соответственно. Затрачиваемая на возбуждение электронов энергия компенсируется за счет энергии образования атомов дополнительных ковалентных связей.

Приведенные выше уравнения представляют собой только схему, а не механизм образования ковалентной связи; атомы в молекуле вовсе не находятся в возбужденном состоянии; состояния свободного атома и образовавшего связь – разные.

Именно значением ковалентности объясняют стехиометрию любых химических соединений с ковалентными связями (молекулярных соединений). Исходя из этих значений, можно предсказать, что соединения элементов разных главных подгрупп ПС с водородом должны иметь стехиометрию ЭН (первая группа), ЭН<sub>2</sub> (вторая группа), ЭН<sub>3</sub> (третья группа) и ЭН<sub>4</sub> для четвертой группы (что соответствует действительности).

Ковалентность атомов первой группы главной подгруппы не может отличаться от 1, а второй – от 2. Для третьей группы в принципе возможны два значения 1 или 3, но 1 встречается очень редко – образование трех связей обычно энергетически выгоднее, чем одной. Для элементов четвертой группы также возможны два значения ковалентности – 2 и 4 (опять-таки преобладает последняя).

Для некоторых элементов 3-го и последующих периодов аналогично достигается увеличение ковалентности от трех до пяти у P, As, Sb, Bi ( $ns^2np^3 \rightarrow ns^1np^3nd^1$ ), от двух до четырех или шести для S, Se, Te, Po ( $ns^2np^4 \rightarrow ns^2np^3nd^1 \rightarrow ns^1np^3nd^2$ ), от единицы до трех, пяти и даже семи для Cl, Br, I.

Таким образом, исходя из значений ковалентности, можно предсказать стехиометрию любых веществ с ковалентными связями (молекулярные соединения). Например, для соединений мышьяка (ковалентность 3 или 5) с фтором (ковалентность 1) возможны соединения  $AsF_3$  и  $AsF_5$  с кислородом (ковалентность 2) –  $As_2O_3$  и  $As_2O_5$ .

Приведенные в таблице 4.8 брутто-формулы – это разрешенные, возможные значения ковалентности, не всегда реализованные (особенно для благородных газов, подгруппа VIIIA; так соединение  $ЭF_8$  пока не получено). Пропуски означают, что соединение данного состава нетипично или не реализуется для большинства элементов подгруппы, хотя электронное строение атомов его допускает. Прочерки означают принципиальную нереализуемость соединений данного состава.

Таблица 4.8

*Стехиометрия соединений с H, F и O*

Под-группа	Элементы	Валентные электроны	Возможные значения ковалентности	Стехиометрия соединений		
				с H	с F	с O
I A	(H), Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	$ns^1$	1	$ЭH$	$ЭF$	$Э_2O$
II A	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	$ns^2$	2	$ЭH_2$	$ЭF_2$	$ЭO$
III A	B, Al, Ga, In, Tl	$ns^2np^1$ $ns^1np^2$	1 3	$ЭH_3$	$ЭF_3$	$Э_2O_3$
IV A	C, Si, Ge, Sn, Pb	$ns^2np^2$ $ns^1np^3$	2 4	- $ЭH_4$	$ЭF_4$	$ЭO$ $ЭO_2$
V A	P, As, Sb, Bi	$ns^2np^3$ $ns^1np^3nd^1$	3 5	$ЭH_3$ -	$ЭF_3$ $ЭF_5$	$Э_2O_3$ $Э_2O_5$
VI A	S, Se, Te, Po	$ns^2np^4$ $ns^2np^3nd^1$ $ns^1np^3nd^2$	2 4 6	$ЭH_2$ - -	$ЭF_4$ $ЭF_6$	$ЭO_2$ $ЭO_3$
VII A	Cl, Br, I	от $ns^2np^5$ до $ns^1np^3nd^3$	1; 3; 5; 7	$ЭH$	до $ЭF_7$	до $Э_2O_7$
VIII A	Kr, Xe, Rn	$ns^2np^5$ и т. д.	2; 4; 6; 8	-	до $ЭF_8$	до $ЭO_4$

Не случайно в таблице не фигурируют N, O, F. Для элементов второго периода возбуждение электронов должно происходить из второго слоя в третий, для чего требуется такое количество энергии, которое не компенсируется возможным образованием дополнительных ковалентных связей.

Поэтому атом азота образует не более трех ковалентных связей по обменному механизму, существуют соединения  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ , но не существует пentaфторида и пентахлорида азота в отличие от характерных для фосфора  $\text{PF}_5$  и  $\text{PCl}_5$ .

В соединениях типа  $\text{HNO}_3$  четыре ковалентных связи приписывают иону  $\text{N}^+$ , для которого 4 является его характерной ковалентностью. Аналогично атом O может образовывать не более двух ковалентных связей, H – не более одной.

По характеру распределения общего электронного облака относительно ядер двух атомов ковалентную связь делят на *неполярную* и *полярную*. Ковалентной неполярной называется связь, образуемая электронным облаком, симметрично расположенным относительно обоих ядер.

Очевидно, что такие атомы должны иметь одинаковую электроотрицательность, т. е. способность оттягивать на себя электронную плотность. Это молекулы типа  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и т. д.

При образовании ковалентной полярной связи общее электронное облако смещено к более электроотрицательному атому. Характер изменения электроотрицательности по периодической системе показан в таблице 4.9.

Таблица 4.9

*Периодичность изменения химических и физических свойств элементов главных подгрупп*

Свойство	Изменение	
	в главных подгруппах	в периодах
1	2	3
Металлические свойства	Возрастают ↓	Возрастают ←
Неметаллические свойства	Возрастают ↑	Возрастают →
Высшая валентность • по отношению к кислороду • по отношению к водороду	Постоянна Постоянна	Возрастает $I \rightarrow VII$ возрастает $I \rightarrow IV \leftarrow I$
Заряд ядра	Возрастает ↓	Возрастает →



1	2	3
Электроотрицательность	В основном возрастает ↑	Возрастает →
Плотность	В основном возрастает ↓	Возрастает $I \leftarrow IV \rightarrow VII$
Температура плавления и кипения металлов	В основном возрастает ↑	—
Температура плавления и кипения неметаллов	В основном возрастает ↓	—

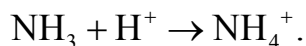
Примерами могут служить молекулы водородсодержащих соединений  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и молекулы веществ, образуемых атомами элементов, стоящих в соседних главных подгруппах периодической системы Д.И. Менделеева:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{PCl}_3$  и т. д.

*Донорно-акцепторный механизм.* При образовании ковалентной связи по 2 механизму один атом предоставляет в общее пользование пару электронов, а другой «втягивает» ее в свое электронное облако, если в нем есть свободная орбиталь (рис. 4.9).



Рис. 4.9. Схема образование химической связи по донорно-акцепторному механизму

Атом, предоставляющий электронную пару, называется донором, а принимающий её на свою орбиталь – акцептором. Такой механизм образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным. Примером возникновения ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму является образование иона аммония, имеющего вид:



В молекуле аммиака 3 неспаренных электрона азота пошли на образование трех валентных связей с тремя атомами водорода, неподеленная электронная пара 2s явилась донором, а ион водорода (например, из кислоты  $\text{HCl}$ ) – акцептором (рис. 4.10).

Таким образом, в ионе аммония у азота 4 общие электронные пары с 4 атомами водорода, все 4 связи ковалентные, но одна возникла по донорно-акцепторному механизму.

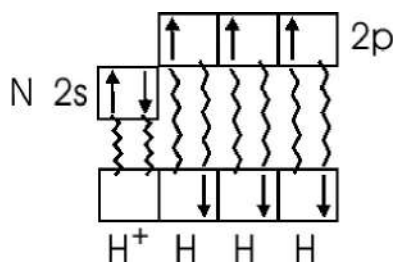


Рис. 4.10. Схема образования химической связи по донорно-акцепторному механизму в молекуле аммиака

Существует огромное множество комплексных (координационных) соединений, в которых имеются частицы с донорно-акцепторными связями между акцепторами – катионами (часто d-элементами) и такими донорами неподеленных пар, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и т. п.

Атомы, имеющие на внешнем уровне только s- и p-атомные орбитали и не имеющие d-атомной орбитали (C, N, O, F и др.), могут быть либо донорами, либо акцепторами электронов. Атомы, внешняя оболочка которых включает и d-атомную орбиталь, могут выступать одновременно как доноры и как акцепторы электронов. Такой механизм возникновения ковалентного связывания получил название дативного. Его простейший пример – взаимодействие двух атомов хлора ( $[\text{Ne}]3s^23p^5$ ) в молекуле  $\text{Cl}_2$ . На первый взгляд ковалентные связи в молекулах  $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$  одинаковы, разве что обобществляются по обменному механизму 2p-электроны в первом и 3p – во втором случае. Однако энергия связи для  $\text{Cl}_2$  больше. Дело в том, что для хлора один из атомов передает часть электронной плотности неподеленных 3p-электронов на вакантную 3d-атомную орбиталь другого атома, а второй атом – точно так же часть своей электронной плотности неподеленных пар на 3d-атомную орбиталь первого. В результате между атомами хлора возникает дополнительная электронная плотность (по сравнению с фтором), т. е. существует дополнительное связывание, кроме  $\sigma$ -связи.

**Гибридизация орбиталей.** Геометрическое (пространственное) строение молекул – это взаимное расположение атомов в многоатомной частице, характеризуемое длинами связей и валентными углами – углами между отрезками, соединяющими центры трех ближайших атомов, один из которых – общий (иначе – угол между двумя связями).

Геометрическое строение молекул важно не только само по себе, оно влияет на протекание многих реакций. Почему молекула  $\text{CO}_2$  линейна, тогда как  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  – угловые. Почему молекула  $\text{SO}_3$  плоская, а  $\text{NH}_3$  – пирамидальная? Рассмотрим более простые примеры. Трехатомные молекулы могут быть либо линейными (ядра всех трех атомов располагаются на одной линии), либо образовывать угол. Угловую форму

молекул можно объяснить на примере  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ . Халькоген имеет два неспаренных электрона, расположенных на р-подуровне, каждый водород – по одному s-электрону. При образовании связей происходит перекрывание р-облаков центрального атома молекулы (S, Se, Te) с s-облаком H. Как известно, между р-орбиталями валентный угол равен  $90^\circ$ , примерно таков же и валентный угол H – Э – H в рассмотренных молекулах.

Однако в молекуле воды валентный угол составляет не  $90^\circ$ , а  $105^\circ$ , примерно такие же валентные углы в пирамидальной молекуле  $\text{NH}_3$ . Близки к этой величине и углы в тетраэдрической молекуле  $\text{CH}_4$  –  $109^\circ$ .

Причина состоит в том, что для образования максимально возможного числа ковалентных связей и минимизации отталкивания между отрицательно заряженными электронными парами происходит «перемешивание» близких по энергии атомных орбиталей и соответствующих электронных облаков, называемое гибридизацией атомных орбиталей (ГАО).

Рассмотрим образование молекулы  $\text{BeCl}_2$ . Бериллий в основном состоянии не может образовывать связи по обменному механизму – для конфигурации  $[\text{He}]2s^2$  нет неспаренных электронов. В возбужденном состоянии  $[\text{He}]2s^1 2p^1$  есть два необходимых, неспаренных электрона для образования двух связей с неспаренными р-электронами хлора. Но 2s-облако находится в основном внутри 2р-облака, и связь не может образоваться. Для образования валентных связей используется линейная комбинация (смешивание) атомных орбиталей: из двух исходных атомных орбиталей (2s и 2р в равных долях) образуются две гибридные (гибридизованных) атомные орбитали. В таком состоянии неспаренные электроны располагаются на орбиталях под углом  $180^\circ$ . Таким образом, молекула  $\text{BeCl}_2$  линейна и находится в состоянии sp-гибридизации. Одна s-орбиталь и одна р-орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали. Две sp-орбитали могут образовывать две  $\sigma$ -связи ( $\text{BeH}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ). Еще две  $\pi$ -связи могут образоваться, если на двух р-орбиталях, не участвующих в гибридизации, находятся электроны (ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Молекулы, в которых осуществляется sp-гибридизация, имеют линейную геометрию.

*sp<sup>2</sup>-Гибридизация.* Одна s-орбиталь и две р-орбитали превращаются в три одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен  $120^\circ$ . Если связь образуется при перекрывании орбиталей по линии, соединяющей ядра атомов, она называется  $\sigma$ -связью. Если орбитали перекрываются вне линии, соединяющей ядра, то образуется  $\pi$ -связь. Три sp<sup>2</sup>-орбитали могут образовывать три  $\sigma$ -связи ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ). Еще одна связь ( $\pi$ -связь) может образоваться, если на р-орбиталях, не участвующих

щей в гибридизации, находится электрон (этилен  $C_2H_4$ ). Молекулы, в которых осуществляется  $sp^2$ -гибридизация, имеют плоскую геометрию.

*$sp^3$ -Гибридизация.* Одна s-орбиталь и три p-орбитали превращаются в четыре одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен  $109^\circ 28'$ . Молекулы, в которых осуществляется  $sp^3$ -гибридизация, имеют тетраэдрическую геометрию ( $CH_4$ ,  $NH_3$ ) и образуют четыре  $\sigma$ -связи (рис. 4.11).

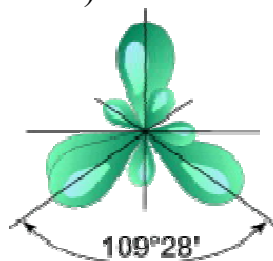


Рис. 4.11.  $sp^3$ -Гибридизация

В таблице 4.10 приведены наиболее характерные примеры геометрии молекул и соответствующей гибридизации центрального атома. Гибридоваться могут не все орбитали, а только близкие по энергии (в пределах одного электронного слоя или с участием предвнешних d-атомных орбиталей).

Таблица 4.10

*Свойства гибридных атомных орбиталей*

Гибри- диза- ция	Атомные орбитали, участвующие в гибридизации	Коли- чество ГАО	Геометрия расположения ГАО	Валентные углы (в граду- сах)
$sp$	$s+p_x$ (или $s+p_y$ , $s+p_z$ )	2	Линейная	180
$sp^2$	$s+p_x+p_y$ (s и любые две p)	3	Треугольник	120
$sp^3$	$s+p_x+p_y+p_z$	4	Тетраэдр	109
$dsp^2$	$s+p_x+p_y+d_{x^2-y^2}$	4	Квадрат	90
$dsp^3$	$s+p_x+p_y+p_z+d_z^2$	5	Тригональная пирамида	90, 120, 180
$d^2sp^3$	$s+p_x+p_y+p_z+d_{x^2-y^2}^2+d_z^2$	6	Октаэдр	90

Электронные облака должны размещаться в пространстве достаточно близко друг к другу. Реально этим условиям удовлетворяют небольшие по размерам атомы второго периода (В, С, N, О), и метод гиб-

ридизации атомных орбиталей получил наибольшее распространение в органической химии.

Для атомов третьего и последующих периодов гибридизации фактически нет: валентные углы в  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{PH}_3$  близки к  $90^\circ$ , что указывает на перекрывание 1-s атомной орбитали водорода с негибризованными np-атомными орбиталями S, Te, P и т. п.

Чтобы уяснить подход к описанию геометрии молекул через гибридизованные атомные орбитали, следует обратить пристальное внимание на вторую колонку таблицы и вспомнить ориентацию электронных облаков для различных атомных орбиталей.

*Ориентация связывающих пар:  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Сопряжение.* Выше мы уже говорили о направленности ковалентной связи и рассматривали способы образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Из расположенных взаимно перпендикулярных p-атомных орбиталей вытекает, что пара атомов может образовывать без участия d-атомных орбиталей не более трех ковалентных связей: одну  $\sigma$ -связь (например, перекрыванием пары принадлежащих этим атомам  $p_x$ -атомных орбиталей) и две  $\pi$ -связи (боковым перекрыванием пар  $p_z$ -атомной орбитали и  $p_y$ -атомной орбитали). Перекрывание электронных облаков для молекулы  $\text{N}_2$  показано на рис. 4.12. Число ковалентных связей, приходящееся на пару образующих связь атомов, называется кратностью (порядком связи). В молекуле азота кратность связи равна 3.

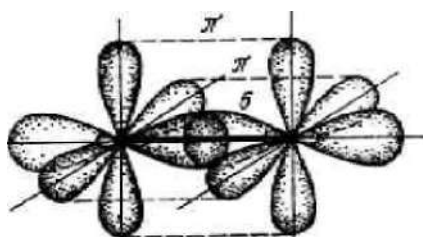


Рис. 4.12. Перекрывание электронных облаков для молекулы  $\text{N}_2$

Чем больше кратность связи, тем больше её энергия и тем меньше длина (разумеется, для связей между одинаковыми парами атомов). Энергия C–C связи 360 (длина 1,54), C=C 600 (1,34),  $\text{C}\equiv\text{C}$  810 кДж/моль (1,20 Е) – двойная связь уступает по прочности двум одинарным, так как при боковом перекрывании p-атомных орбиталей связывающие электроны в основном локализованы не на прямой, соединяющей атомы, в отличие от  $\sigma$ -перекрывания. Энергия наиболее прочной тройной связи в  $\text{N}_2$  и CO составляет примерно 1000 кДж/моль.

Отметим, что s-атомные орбитали не могут образовывать  $\pi$ -связей. Например, при перекрывании 1s-атомной орбитали и направленной

перпендикулярно линии связи 2р-атомной орбитали связь не может образоваться, так как имеющая положительный знак 1s-атомная орбиталь ( $\psi_{100}$ ) должна перекрываться одновременно с двумя «лепестками» 2р-атомной орбитали, имеющими разные знаки, а ранее упоминалось, что эффективное перекрывание возможно только для имеющих одинаковые знаки атомных орбиталей. Это условие выполняется только тогда, когда р-атомная орбиталь ориентирована параллельно линии связи, т. е. когда между s-атомная орбиталь и р-атомная орбиталь образуется  $\sigma$ -связь. Кратность связи – это не обязательно целое число. Уже говорилось о сложностях при трактовке ковалентности азота в его кислородных соединениях. Рассмотрим модель азотной кислоты, основанную на реальном пространственном строении молекулы  $\text{HNO}_3$  (рис. 4.13).

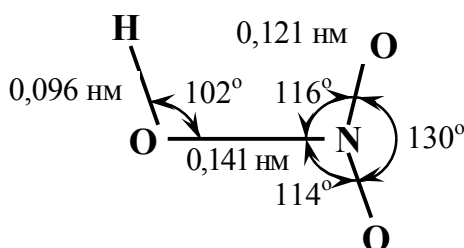


Рис. 4.13. Пространственное строение молекулы  $\text{HNO}_3$

Реально расстояния между N и двумя не связанными с H (концевыми) кислородами одинаковы и равны 1,21 Å, что естественно – состояние этих двух атомов кислорода одинаково, они эквивалентны, в отличие от связанного одновременно с N и H кислорода (мостикового). Однако, как сказано выше, атом N способен образовать только три ковалентные связи по обменному механизму и не более четырех – по донорно-акцепторному. Чтобы объяснить в рамках излагаемых представлений строение  $\text{HNO}_3$ , приходится прибегать к различным допущениям. Первое из них – предположение о передаче одного из электронов азота концевому кислороду. Тогда центральный ион N, имеющий, в отличие от нейтрального атома, ковалентность 4, может образовать четыре ковалентные связи: три  $\sigma$ -связи и одну  $\pi$ -связь. Но из этого следует, что один из концевых кислорода связан с азотом двойной связью, а другой – одинарной, что не согласуется с экспериментом. Это противоречие устраняется понятием резонанса. Принимается, что реальная молекула представляет собой среднее состояние между двумя описанными случаями – где двойная связь располагается между N и одним из конечных кислорода, а одинарная – между N и другим атомом кислорода. Таким образом, связи этих двух атомов кислорода с азотом имеют промежуточную кратность  $3/2$ .

Такое выравнивание кратности связей называют сопряжением. Почему оно происходит? Электронные облака атомных орбиталей, участвующие в образовании сопряженных связей, образуют единое электронное облако вместо нескольких локализованных, это приводит к выравниванию электронной плотности и уменьшению межэлектродного отталкивания и в итоге – к уменьшению энергии частицы.

Мы рассмотрели на примере  $\text{NO}_3$ - $\pi$ - $\pi$ -сопряжение, возникающее тогда, когда чередуются  $\pi$ -связи и параллельно ориентированные им в пространстве неподеленные  $p$ -электронные пары. Широко известен пример  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения в бензоле и других ароматических углеводородах при чередовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Эффективное сопряжение происходит в таком случае, когда каждая  $\pi$ -связь располагается через одну  $\sigma$ -связь. Если  $\pi$ -связи следуют через большее количество  $\sigma$ -связей, то сопряжением можно пренебречь. Ещё раз подчеркнем, что сопряженная система связей может образоваться только тогда, когда  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи (или  $\pi$ -связи и  $p$ -неподеленные пары) ориентированы определенным образом в пространстве.

*Электроотрицательность. Полярность связи.* Если ковалентная связь образована двумя одинаковыми атомами (хлор в молекуле  $\text{Cl}_2$ , углерод в кристалле алмаза), то обобществленные электроны в равной степени принадлежат обоим атомам  $\text{Cl}-\text{Cl}$ , электронное облако равноудалено от них. Это неполярная ковалентная связь.

Если атомы разные (или неэквивалентные), то электронное облако смещено в сторону одного из них и на нем возникает частичный отрицательный заряд  $\delta^-$ , на другом положительный  $\delta^+$ , где  $\delta < 1$ , молекула становится полярной (дипольной), оставаясь, естественно, в целом электрически нейтральной, например  $\text{H}^{\delta+} + \text{Cl}^{\delta-}$  или в других обозначениях  $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ ; направление прямой стрелки указывает направление смещения электронной плотности. Наличие зарядов в атомах приводит к увеличению энергии связи по сравнению с такой же (гипотетической) неполярной связью. Можно условно разделять вклады чисто ковалентной (неполярной) связи и электростатической за счет взаимного притяжения частично заряженных атомов.

Свойство атомов оттягивать на себя электронную плотность при образовании ковалентной связи называют электроотрицательностью. Электроотрицательность (ЭО) зависит от заряда ядра (чем больше  $Z$ , тем прочнее удерживаются электроны ядром), размера атома (чем дальше электрон от ядра, тем он при прочих равных условиях легче может быть смещен в сторону более электроотрицательного атома) и степени незавершённости внешнего электронного слоя до октета (поэтому галогены имеют большую ЭО).

Существует несколько количественных шкал ЭО. Электроотрицательность связана с энергией отрыва и присоединения электрона. По Малликену, для атома А

$$\text{ЭО}_A = (I_A + E_A)/2,$$

где  $I_A$  и  $E_A$  потенциал ионизации и сродство к электрону атома соответственно.

Иначе мерой ЭО может служить упрочнение связи за счет электростатического вклада

$$\Delta = D(AB) - (1/2)(D(A_2) + D(B_2)),$$

где  $D(AB)$ ,  $D(A_2)$  и  $D(B_2)$  – энергии связи молекул АВ,  $A_2$  и  $B_2$  соответственно.

Наибольшее распространение в химии получила шкала Л. Полинга, основанная на втором подходе.

Именно соотношение ЭО атомов определяет такое полезное понятие, как степень окисления – условный заряд атома в соединении, если считать все связи полностью ионными (иногда используют понятие окислительное число). С использованием степени окисления записывается последовательность элементов в химических формулах, названия соединений, уравниваются окислительно-восстановительные реакции.

Для коротких периодов (2-го и 3-го) ПС с ростом заряда ядра  $Z$  при одинаковом числе электронных слоев потенциал ионизации растет, увеличивается и электроотрицательность.

Сверху вниз, по подгруппам ПС, увеличивается число электронных слоев, и этот эффект сильнее, чем рост  $Z$ . В итоге от Li к Cs, от Be к Ra, от F к At потенциал ионизации уменьшается. Аналогичным образом меняется и электроотрицательность (табл. 4.11).

Таблица 4.11

*Электроотрицательность атомов по Полингу*

Второй период	Li	Be	B	C	N	O	F
ЭО	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Третий период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
ЭО	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0

Наиболее электроотрицательный элемент – фтор. Атом F – самый маленький (меньше только H и не образующие соединений He и Ne), и ему не хватает до завершения октета только одного электрона. Следующий по электроотрицательности элемент – O, за ним N и Cl. У атомов почти всех металлов ЭО меньше 1,9;  $\text{ЭО}_H = 2,1$ .



Мы уже говорили о стехиометрии соединений различных элементов с водородом:  $\text{H}\text{Э}$  для подгруппы VIIA,  $\text{H}_2\text{Э}$  для VIA,  $\text{H}_3\text{Э}$  для VA, хотя для них имеются фториды  $\text{ЭF}_7$ ,  $\text{ЭF}_6$  и  $\text{ЭF}_5$  соответственно. Во всех фторидах электронная плотность смещена в его сторону. Степень окисления элементов +7, +6 и +5 соответственно (обозначается так: I(VII), S(VI), P(V), F(-1) или  $\text{I}^{+7}$ ,  $\text{S}^{+6}$ ,  $\text{P}^{+5}$ ,  $\text{F}^{-1}$ ). Значения степени окисления и ковалентности здесь совпадают. Каким образом атомы I, S, P достигают ковалентностей 7, 6, 5, нами уже обсуждено подробно. Если считать связи в рассматриваемых молекулах полностью ионными ( $\text{I}^{+7}\text{F}^{-1}$  и т. п.), то все 7 (6, 5) валентных электронов Э отдают соответственно семи (шести, пяти) атомам фтора. Таким образом, и подход, основанный на ковалентности, и гипотетические ионные соединения должны обладать одинаковой стехиометрией.

Водород, наоборот, чаще имеет ЭО меньше, чем Э, его степень окисления  $\text{H}^{+1}$ . Степень окисления элементов в соединениях с водородом  $\text{I}^{-1}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{P}^{-3}$ , им не хватает до октета 1, 2 или 3 электрона. В  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  атом Н отдает свой электрон атомам Э, которые не могут принять на свои АО более чем 1, 2 или 3 электрона соответственно.

Электроотрицательность – относительная величина, но именно разность ЭО участвующих в связи атомов определяет ее полярность. При малой разнице (менее 0,5) связь можно считать практически неполярной, таковы важнейшие C–H связи в органических молекулах. А вот связи O–H ( $\Delta\text{ЭО} = 1,4$ ), C–O ( $\Delta\text{ЭО} = 1,0$ ), N–O ( $\Delta\text{ЭО} = 0,9$ ) – полярные, что существенно проявляется в свойствах органических соединений. Если разность ЭО равна или больше 2, смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому настолько велико, что можно говорить о практически полностью ионной связи (примеры – галогениды щелочных металлов).

Количественная мера полярности молекул – дипольный момент. Для двухатомных молекул его величина тем больше, чем больше величина реального электрического заряда на атомах  $q$  и чем больше длина связи  $l$

$$\rho_e = ql.$$

Дипольный момент имеет направление – принято, что он направлен от отрицательного заряда к положительному. В молекулах  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  с уменьшением  $\Delta\text{ЭО}$  величина заряда на атомах уменьшается, что должно приводить к уменьшению  $\rho_e$ , но одновременное увеличение длины связи оказывает противоположное влияние, и априорно нельзя предсказать, будет ли в этом ряду увеличиваться дипольный момент.

Экспериментальные измерения показали, что увеличение полярности преобладает над удлинением связи: изменение  $\rho_e$  составляет от 1,91 (HF) до 0,42 D (Дебай, единица измерения  $\rho_e$ ) (HI).

Молекула с полярными связями необязательно сама будет полярной. Для многоатомных молекул дипольные моменты всех связей (а это векторы) суммируются по правилам сложения векторов

$$(\rho_e)\Sigma = \sum q_i r_i,$$

где  $(\rho_e)\Sigma$  – дипольный момент молекулы;

$q_i$  и  $r_i$  – соответственно заряды и расстояния до начала координат (независимо от его выбора) для всех атомов молекулы, от  $i = 1$  до  $n$ . Кроме этого, в суммарный дипольный момент вносят вклад неподеленные пары электронов ЦА (дипольный момент НП направлен от НП к атому).

Естественно, что перераспределение электронной плотности при сопряжении связей влияет и на дипольный момент.

Так, связи C–O в молекуле CO<sub>2</sub> полярные, но из-за линейности молекулы ( $\text{CЧ}_\text{C} = 2 + 0 = 2$ ) дипольные моменты связей направлены противоположно, равные по величине  $\rho_e(\text{CO})$  компенсируются (вычитаются) и  $(\rho_e)\Sigma(\text{CO}) = 0$ . Напротив, для угловой молекулы SO<sub>2</sub>, направленные под углом 120° ( $\text{CЧ}_\text{S} = 2 + 1 = 3$ ), складываются по правилу параллелограмма.

Распределение заряда внутри ионов обычно несущественно, так как для них важнее сам факт наличия электрического заряда.

Наличие и величина дипольного момента очень важны для понимания нековалентных взаимодействий (связей), строения жидкостей, растворов, кристаллов и многих химических процессов.

Итак, молекулы – это объединённые ковалентными связями атомы. Внутренние электроны локализованы вблизи ядер своих атомов и для химии не важны. Некоторые (иногда все) валентные электроны участвуют в образовании ковалентных связей между атомами, некоторые не участвуют и остаются локализованными у своих атомов (неподеленные электронные пары). Очень часто каждый атом в молекуле имеет восемь валентных электронов, включая обобществлённые и неподелённые (правило октета).

Основных механизмов обобществления электронов при образовании ковалентной связи два – обменный, когда каждый из атомов предоставляет для связи по одному электрону, и донорно-акцепторный, когда оба электрона первоначально принадлежат донору. Свойства связи не зависят от механизма её образования.

При образовании молекулы из атомов выделяется энергия, равная сумме энергий связей, для разрыва молекулы на атомы (атомизации) требуется затратить такую же энергию. Величина энергии одной ковалентной связи  $\sim 1$  эВ или несколько сотен кДж/моль.

Поскольку образование ковалентной связи приводит к значительному выигрышу энергии, почти все радикалы (частицы с неспаренными электронами) нестабильны. Боковое перекрывание p- и d-атомных орбиталей позволяет образовать дополнительные  $\pi$ -связи. Чередование  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей (или  $\pi$ -связей и неподелённых, или вакантных p-АО) приводит к сопряжению – выравниванию электронной плотности и кратности соседних связей.

Расстояния между атомами в молекулах сопоставимы с размерами атома – около 1 Å – и уменьшаются с увеличением кратности связей.

Определённая ковалентность атомов различных элементов приводит к строго стехиометрическим соотношениям между элементами в молекулах. Направленность ковалентной связи обусловлена определённой формой электронных облаков для разных АО и задаёт геометрию молекул. При неполярной связи электронная плотность поровну распределена между атомами, при полярной – смещена в сторону более электроотрицательного атома. Количественной мерой полярности связей служит дипольный момент.

*Геометрия молекул: отталкивание электронных пар.* Мы уже начали рассмотрение геометрии многоатомных частиц на основе концепции гибридизации атомных орбиталей. Однако не случайно там рассмотрены только довольно простые примеры – частицы без кратных связей.

Метод ГАО часто (особенно для частиц с кратными связями) позволяет лишь объяснить геометрию, если она заранее известна, но не предсказать ее. Поэтому более подробно рассмотрим другой подход, предложенный Гиллеспи (1953 г.).

В основе лежит простая, естественная идея: одноименно заряженные электронные облака в многоатомных частицах должны отталкиваться. Энергия отталкивания должна стремиться к минимуму. Такой минимум достигается при максимальном удалении электронных облаков в пространстве друг от друга. Осталось вспомнить, что в рамках метода ВС электроны в молекулах попарно относятся либо к неподелённым, принадлежащим конкретному атому (НП), либо к связывающим (СП), осуществляющим ковалентные связи между двумя атомами.

Все атомы в многоатомной частице разделим на центральные (связанные более чем с одним атомом) и концевые, или заместители (связанные только с одним атомом). Например, в рассмотренной выше мо-

лекуле  $\text{BeCl}_2$  центральный атом (ЦА) – Be,  $[\text{He}]2s^2$ , два валентных электрона; заместители – два атома Cl. В молекуле две  $\sigma$ -связи, общее количество электронных пар (ЭП) у ЦА равно двум, обе пары связывающие (СП):  $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ .

Естественно, что для минимизации отталкивания они должны располагаться на максимальном удалении друг от друга, т. е. под углом  $180^\circ$ . Все три атома (точнее, их центры) располагаются на одной линии – это пример линейной трехатомной молекулы.

Для молекулы  $\text{SnCl}_2$  электронная конфигурация ЦА  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ , четыре валентных электрона, и только два из них участвуют в образовании  $\sigma$ -связей:  $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ . Другие два валентных электрона олова остаются неподеленными, т. е. у ЦА, кроме двух СП, имеется еще и одна НП, а общее количество ЭП равно трем.

Три электронные пары располагаются в пространстве не так, как две, а под углом  $120^\circ$ , в вершине которого находится ЦА. Такие молекулы называют угловыми.

Для удобства далее будем обозначать ЦА как А, заместители – Х, неподеленные ЭП – Е (ограничимся пока молекулами с одним ЦА). Полезно ввести понятие стерического числа (СЧ), равного сумме количества заместителей и неподеленных пар.

Количество ближайших к выделенному атому соседних атомов (ближайших соседей) называют координационным числом (КЧ). Для частиц с ковалентными связями КЧ равно числу  $\sigma$ -связей.

Иначе для многоатомной частицы типа  $\text{AX}_n\text{E}_m$   $\text{СЧ} = n + m$  или равно сумме координационного числа и числа неподеленных пар центрального атома. Для рассмотренных примеров  $\text{СЧ} = 2 + 0 = 2$  для  $\text{BeCl}_2$  и  $3 = 2 + 1$  для  $\text{SnCl}_2$ . Достаточно очевидно, что если в центр многогранника поместить центральный атом А, то для значения СЧ, равного 4, ЭП должны располагаться по вершинам тетраэдра; для  $\text{СЧ} = 5$  – по вершинам тригональной бипирамиды; для  $\text{СЧ} = 6$  – по вершинам октаэдра.

Алгоритм определения геометрии частицы по методу Гиллеспи следующий (рассмотрим на примере  $\text{SO}_2$ ).

Исходя из электронных конфигураций атомов (S  $[\text{Ne}]3s^23p^4$ , O  $[\text{He}]2s^22p^4$ ) определить их ковалентность: 2, 4 или 6 для S и 2 для O.

Из значений ковалентностей построить структурную формулу, т. е. определить строение частицы: число и расположение  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. В данном случае при ковалентности O, равной только двум, возможен единственный вариант: сера является центральным атомом, кислороды – концевые, связанные с S двойными  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями,  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ .

Геометрия расположения ЭП и частиц по Гиллеспи приведена на рисунке 4.14 и в таблице 4.12.

Определить число неподеленных пар центрального атома (число НП заместителей на геометрию не влияет). Всего валентных электронов у S 6, из них 4 участвуют в четырех связях, остается 2 – одна НП. Молекула типа  $AX_2E_1$ . Найти стерическое число ( $СЧ = 2+1=3$ ) и задаваемое им расположение ЭП по вершинам правильного треугольника под углом  $120^\circ$ . Расположить НП так, чтобы отталкивание НП-НП и НП-СП было минимальным, и определить таким образом геометрию частицы. В данном случае имеется единственный вариант, так как все вершины правильного треугольника (как и тетраэдра и октаэдра) эквивалентны. Следовательно, молекула  $SO_2$  – угловая, валентный угол =  $120^\circ$ .

Заметим, что реально угол  $OSO$  несколько меньше  $120^\circ$ , так как отталкивание между НП и заместителями больше, чем между двумя заместителями.

Изложенный подход применим и к более сложным ситуациям: когда заместители у ЦА разные (например,  $PClF_2$ ), или центральных атомов несколько ( $Cl_2O_7$ ), или ЦА – ион.

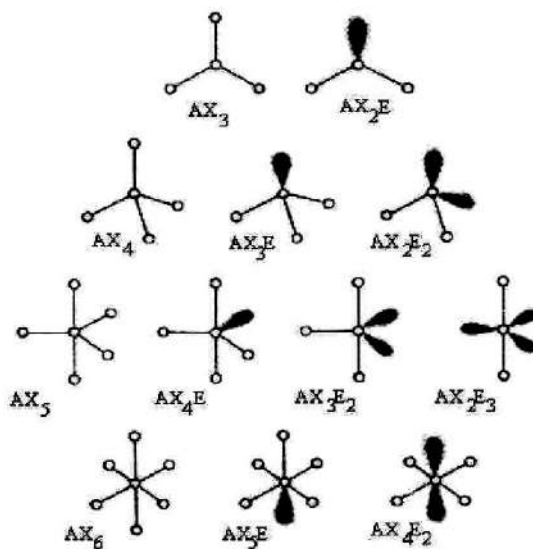


Рис. 4.14. Расположение электронных пар ЦА по Гиллеспи

Для  $PClF_2$  ЦА – P, тип  $AX_3E_1$  (точнее,  $AX_2X'E_1$ , но важно, что заместителей 3, неважно, что они неэквивалентны),  $СЧ = 3 + 1 = 4$ , следовательно, ЭП расположены по вершинам тетраэдра, а сама молекула пирамидальная (и фосфор, и заместители находятся в вершинах тригональной пирамиды; валентные углы близки к тетраэдрическому углу  $109^\circ$ , но несколько меньше из-за более сильного отталкивания НП. Естественно, что, в отличие от правильных  $PF_3$  и  $PCl_3$ , молекула  $PClF_2$  будет иметь несколько искаженную форму.

Для  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  определяем, что такая частица может быть построена (ковалентность O-2) только при ковалентности хлора 7, оба хлора центральные, каждый связан двойными связями с тремя концевыми O и еще одним центральным, мостиковым, кислородом одинарной связью – НП у атомов хлора не остается.

Таблица 4.12

*Геометрия частиц по Гиллеспи*

СЧ	Тип	Расположение ЭП	Геометрия частицы	Идеальные валентные углы	Примеры
2	$\text{AX}_2\text{E}_0$	Линейное	Линейная	$180^\circ$	$\text{BeF}_2$ , $\text{CO}_2$
3	$\text{AX}_2\text{E}_0$	Треугольное	Треугольная	$120^\circ$	$\text{BF}_3$ , $\text{SO}_3$
	$\text{AX}_2\text{E}_1$		Угловая	$120^\circ$	$\text{SnCl}_2$ , $\text{SO}_2$
4	$\text{AX}_4\text{E}_0$	Тетраэдрическое	Тетраэдрическая	$109^\circ$	$\text{CH}_4$ , $\text{SO}_4$
	$\text{AX}_3\text{E}_1$		Пирамидальная	$109^\circ$	$\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{SO}_3^{2-}$
	$\text{AX}_2\text{E}_2$		Угловая	$109^\circ$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ClO}_2^{2-}$
5	$\text{AX}_5\text{E}_0$	ПоТБП	ТБП	$90^\circ$ $120^\circ$ $180^\circ$	$\text{PF}_5$ , $\text{SiF}_5^-$
	$\text{AX}_4\text{E}_1$		Искажённая тетраэдрич. («ходули»)	$90^\circ$ $120^\circ$ $180^\circ$	$\text{SF}_4$ , $\text{IOCl}_3$
			«Т» – образная	$90^\circ$ $180^\circ$	$\text{ClF}_3$ , $\text{XeOF}_2$
			Линейная	$180^\circ$	$\text{ICl}_2^-$ , $\text{XeF}_2$
6	$\text{AX}_6\text{E}_0$	Октаэдрическое	Октаэдрическая	$90^\circ$	$\text{SF}_6$ , $\text{PCl}_6^-$
	$\text{AX}_5\text{E}_1$		Квадратная пирамида	$90^\circ$	$\text{ClF}_5$ , $\text{TeCl}_5^-$
			Квадрат	$90^\circ$	$\text{ICl}_2^-$ , $\text{XeF}_2$

#### 4.5.3. Рассмотрение ковалентной связи в теории молекулярных орбиталей

Теория валентных связей излишне сложна в математическом описании; модель двухэлектронной связи атомов в молекуле, положенная в основу теории валентных связей, не всегда пригодна: так, эта теория не может объяснить образование связи в молекулах-радикалах ( $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ), в электронодефицитных молекулах ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ); возникают затруднения при рассмотрении в рамках этой теории химической связи в комплексных соединениях ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), металлах, интерметаллидах. Более общая теория ковалентной связи – теория молекулярных орбиталей (МО) – плодотворна для объяснения электронного строения не только вышеперечисленных неорганических, но и органических соединений.

В теории МО подход к рассмотрению электронного строения молекулы близок к тому, которым пользуются в теории строения атома.

1. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохранившихся индивидуальных атомов. Каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов.

2. Состояние электрона в молекуле описывается одноэлектронной волновой функцией  $\psi$ , являющейся решением уравнения Шредингера и называемой молекулярной орбиталью. В отличие от одноэлектронной АО, МО – многоэлектронная. Как для электрона в атоме, так и в молекуле  $|\psi|^2$  определяет плотность вероятности нахождения электрона в определенной точке пространства или плотность электронного облака.

3. Каждой МО в молекуле соответствует определенная энергия, приближенно характеризующаяся потенциалом ионизации молекулы.

4. Совокупность МО молекулы с указанием их типа и числа электронов на них дает ее электронную конфигурацию.

5. Заполнение МО электронами подчиняется тем же правилам, что и заполнение АО.

6. При рассмотрении электронной системы двухатомной молекулы будем исходить из готового остова – из двух ядер атома водорода и одного электрона, т. е. молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ , прибавляя далее в систему по одному электрону.

Молекулярный ион  $\text{H}_2^+$  образуется в разрядных трубках, наполненных водородом, в низкотемпературной плазме. Это довольно устойчивая частица ( $E_{\text{св}} = 225,7$  кДж/моль), хотя связь в ней образована одним электроном.

В общепринятом приближении квантовой механики МОЛКАО молекулярную орбиталь рассматривают как линейную комбинацию атомных орбиталей. При образовании молекулы АВ из атомов А и В элек-

троны химической связи в равной мере принадлежат обоим атомам. Если атомные волновые функции (атомные орбитали)  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  являются состояниями с равной энергией, то они вносят одинаковый вклад в молекулярную функцию  $\psi$  – симметричную  $\psi_s$ , полученную сложением атомных волновых функций, и ассиметричную  $\psi_{as}$ , полученную вычитанием волновых атомных функций:

$$\psi_s = \varphi_A + \varphi_B,$$

$$\psi_{as} = \varphi_A - \varphi_B.$$

Укажем основные правила метода МОЛКАО.

1. Валентная группа молекулярных орбиталей формируется из валентных атомных орбиталей, число МО равно числу комбинируемых АО (глубинные атомные орбитали при формировании МО во внимание не принимаются). Так, при образовании молекулы водорода линейные комбинации атомных орбиталей двух атомов водорода  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  дают две молекулярные волновые функции  $\sigma$ -типа ( $\sigma$ -связывающая МО и  $\sigma$ -разрыхляющая МО,  $\sigma^*$ ):

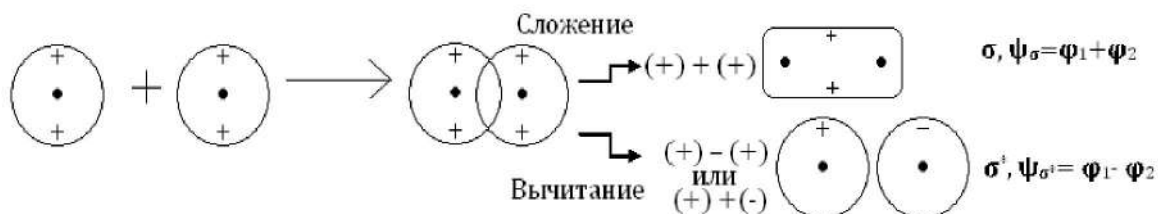


Рис. 4.15. Схема образования  $\sigma$ -связывающей и  $\sigma^*$ -разрыхляющей МО

2. В валентной группе МО различают связывающие, несвязывающие и разрыхляющие МО; число связывающих МО равно числу разрыхляющих.

Уровни или МО, которым соответствует понижение энергии при сближении атомов (по сравнению с исходной энергией атомных орбиталей), называются связывающими. Максимум электронной плотности связывающей МО находится между ядрами в области перекрывания АО, электронное облако обтекает оба ядра.

Графическое сложение и вычитание волновых функций  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  двух атомов водорода будет выглядеть так:

3. По характеру электронного облака МО делятся на  $\sigma$ -,  $p$ - и  $d$ -типы. Покажем ниже формы  $\sigma$ - и  $p$ -МО, полученные перекрыванием  $p$ -атомных орбиталей:



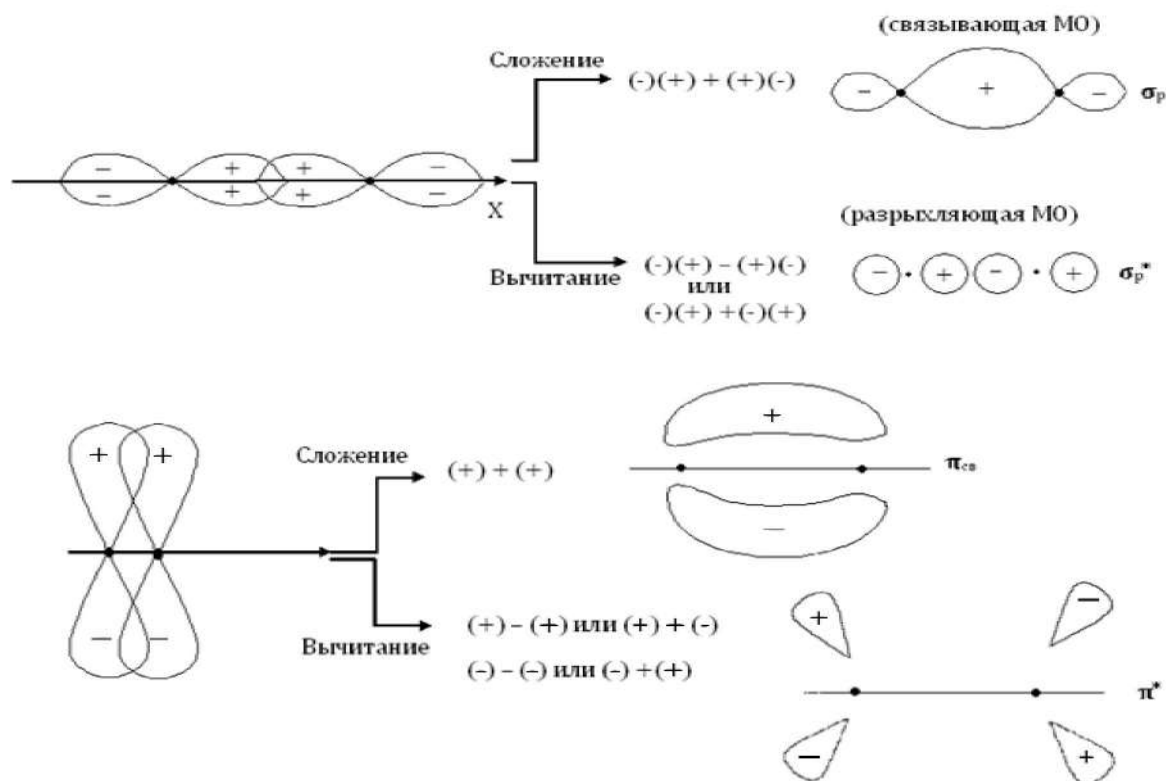
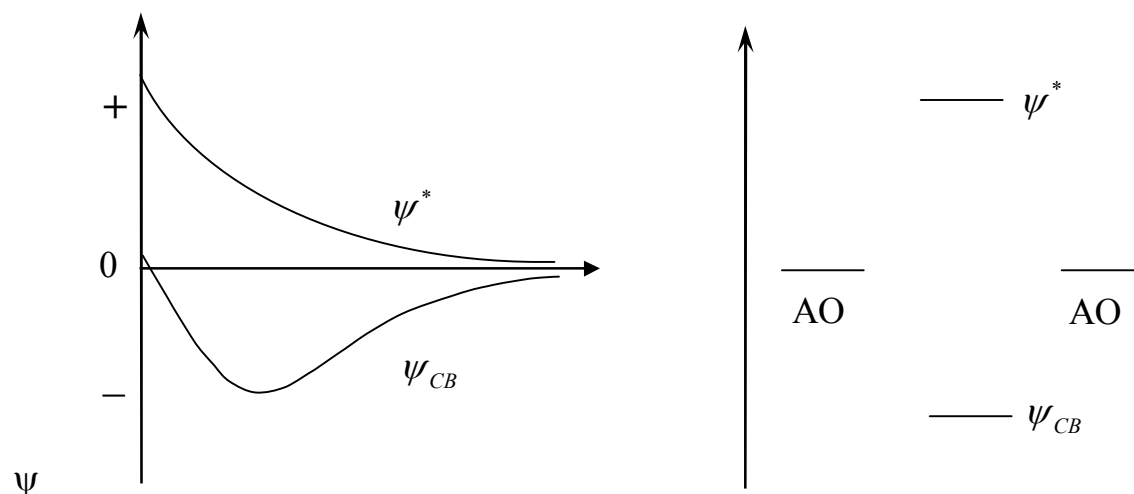


Рис. 4.16. Схема образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -форм МО

4. Молекулярные орбитали заполняются электронами в порядке их энергетической выгодности, в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

5. Схема МО (относительное энергетическое расположение АО и МО) относится к условиям равновесного межъядерного расстояния в молекуле, относительная энергия МО с помощью черты указывается в центре диаграммы, а энергия АО взаимодействующих атомов – по бокам.

Если энергия АО изолированных атомов принять равной нулю, то при сближении атомов и их взаимодействии возникновение связывающей МО ( $\psi_{св}$ ) и разрыхляющей МО ( $\psi^*$ ) можно изобразить графически и с помощью энергетической диаграммы (рис. 4.17).



( $r$  – расстояние между атомами).

Рис. 4.17. Энергетическая диаграмма образования  $\psi$ -связывающей и  $\psi^*$ -разрыхляющей МО

В схемах МО гомоядерных молекул, образованных атомами элементов первого и второго периодов, исходя из готового остова ( $\text{H}_2^+$ ), вводят далее новый электрон в поле двух ядер и образующиеся МО заполняют электронами:

	АО <sub>H</sub>	МО <sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup></sub>	АО <sub>H<sup>+</sup></sub>	АО <sub>H</sub>	МО <sub>H<sub>2</sub></sub>	АО <sub>He</sub>	АО <sub>H</sub>	МО <sub>He<sub>2</sub><sup>+</sup></sub>	АО <sub>He<sup>+</sup></sub>
	$\uparrow$	$\sigma_s^*$ $\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	1s	$\sigma_s$	1s	1s	$\sigma_s$	1s	1s	$\sigma_s$	1s
$E$ , кДж/моль		255,7			436			230	
$l$ , Å		1,06			0,74			1,08	
$\rho$		0,5			1			0,5	
Электрон. формула		$\sigma_s^1 \sigma^*$			$\sigma_s^2 \sigma_s^*$			$\sigma_s^2 \sigma_s^{*1}$	

Кратность связи  $\sigma$  равна полуразности числа электронов, находящихся соответственно на связывающих и разрыхляющих МО.

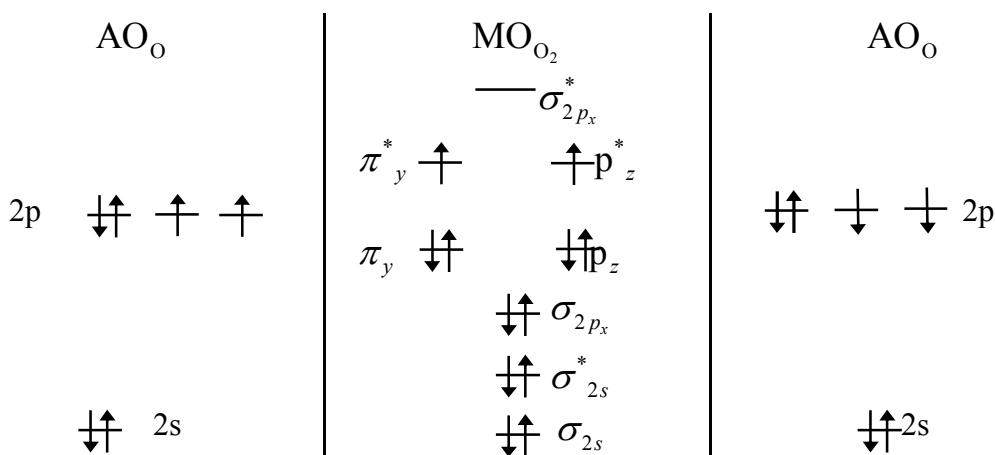
В двухатомных молекулах, образованных легкими элементами второго периода (энергия 2s- и 2p- орбиталей отличается незначительно), энергетическая последовательность МО, согласно спектроскопическим данным, следующая:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_y = \pi_z < \sigma_{2p_x} < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_{2p_x}^*$$

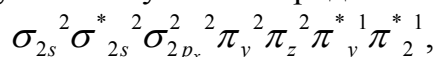
(образование  $\sigma$ -связи осуществляется вдоль оси  $x$  за счет перекрывания  $2p_x$ -орбиталей двух атомов). Для молекул, образованных элементами второго периода, начиная с азота, последовательность МО такова:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_y = \pi_z < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_{2p_x}^*.$$

Так, например, для молекулы  $O_2$  схема МО имеет вид



Электронная формула молекулы кислорода



кратность связи  $\rho = 2$ , т. е. связь в молекуле кислорода двойная, ее можно считать также тройной, но разрыхленной двумя неспаренными электронами.

Только теория молекулярных орбиталей может объяснить парамагнетизм молекулярного кислорода, обусловленный наличием двух неспаренных электронов на  $p$ -разрыхляющих МО.

Приводим относительные диаграммы МО для двухатомных молекул, образованных легкими элементами второго периода, а также энергию, длину и кратность связи:

$E_{MO}$	МО <sub>Li<sub>2</sub></sub>	МО <sub>[Be<sub>2</sub>]</sub>	МО <sub>B<sub>2</sub></sub>	МО <sub>C<sub>2</sub></sub>
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—
$\pi_{y,z}^*$	—	—	—	—
$\sigma_{2p_x}$	—	—	—	—
$\pi_{y,x}$	—	—	$\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
$\sigma_{2s}^*$	—	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
$\sigma_{2s}$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
$E, \text{ кДж/моль}$	99,0	-	276,0	605,0
$l, \text{ \AA}$	2,67	-	1,59	1,24
$\text{с}$	1	-	1	2

Газообразная молекула  $\text{Be}_2$  не образуется, так как в ней число связывающих электронов было бы равно числу разрыхляющих электронов, а разрыхление сильнее связывания.

Схемы МО для двухатомных молекул, образованных более тяжелыми элементами второго периода, приведены ниже:

$E_{\text{МО}}$	$\text{MO}_{\text{H}_2}$	$\text{MO}_{\text{O}_2}$	$\text{MO}_{\text{F}_2}$	$\text{MO}_{[\text{Ne}_2]}$
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{y,z}^*$	—	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2p_x}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\pi_{y,x}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$E, \text{кДж/моль}$	945,0	498,3	158,0	-
$l, \text{\AA}$	1,1	1,21	1,42	-
$c$	3	2	1	-

Схему МО для гетероядерной молекулы, образованной элементами второго периода, рассмотрим на примере молекулы  $\text{CO}$ , изоэлектронной с молекулой  $\text{N}_2$ .

Согласно схеме молекулярных орбиталей  $\text{CO}$  по Орчину и Джаффе

$\text{AO}_\text{C}$	$\text{MO}_{\text{CO}}$	$\text{AO}_\text{O}$
	— $\sigma^*$	
	— $\pi_{y,z}^*$	
2p $\uparrow$ $\uparrow$ —	$\uparrow\downarrow$ $\sigma_n^{\text{II}}$	$\uparrow\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ 2p
	$\uparrow\downarrow$ $\pi_{y,z}$	
$\uparrow\downarrow$ 2s	$\uparrow\downarrow$ $\sigma$	
	$\uparrow\downarrow$ $\sigma_n^{\text{I}}$	
		$\uparrow\downarrow$ 2s

орбитали  $\sigma$  и  $\sigma^*$  образованы перекрыванием  $sp$ -гибридных орбиталей атомов  $\text{C}$  и  $\text{O}$  по линии  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{O}$ :

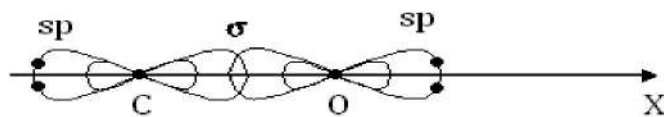


Рис. 4.18. Перекрывание  $sp$ -гибридных орбиталей

Две МО ( $\sigma_n^I$  и  $\sigma_n^{II}$ ) происходят в основном от донорных  $sp$ -орбиталей атомов О и С соответственно, являются несвязывающими и заполнены электронами. За счет донорной пары электронов несвязывающей орбитали  $\sigma_n^{II}$  (эта пара электронов локализована на атоме углерода) молекула:  $C\equiv O$ : является лигандом в карбонилах ( $Ni(CO)_4$ ,  $Fe(CO)_5$ ).

Образование двух  $p$ -связей в молекуле CO осуществляется системой  $p$ -молекулярных орбиталей ( $p_y$  и  $p_z$ ). На рис. 4.19 показаны одна  $p$ -связывающая ( $p_y$ ) и одна  $p$ -разрыхляющая ( $p_y^*$ ), а также несвязывающие ( $n$ ) МО молекулы CO.

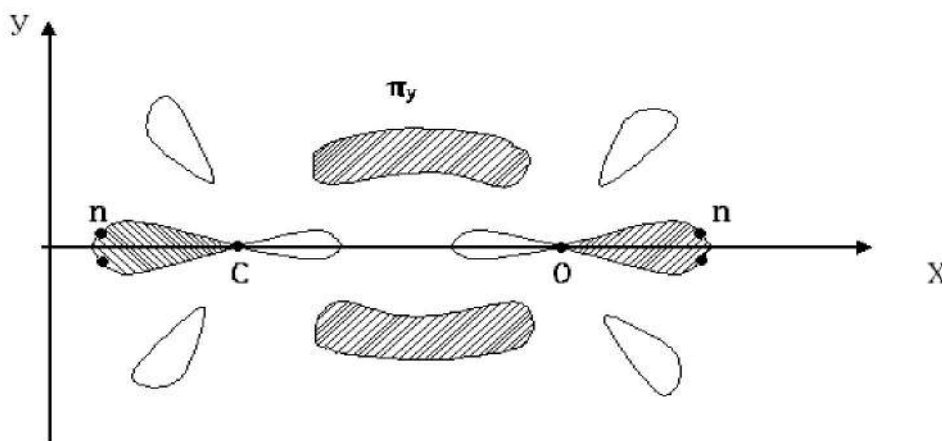
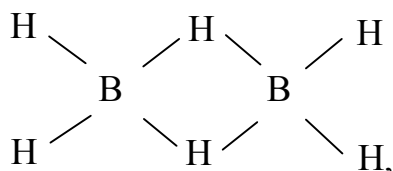


Рис. 4.19. Молекулярные орбитали молекулы CO:

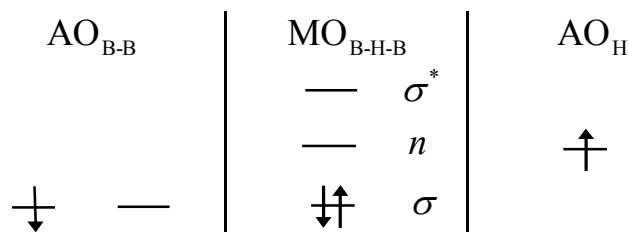
$\pi_y$  – связывающая,  $\pi_y^*$  – разрыхляющая и несвязывающая  $n$ -орбитали

Теория молекулярных орбиталей в отличие от других теорий дает описание химической связи в электронодефицитных молекулах, например в молекуле диборана



в которой на 8 связей приходится всего 12 электронов.

Если представить, что АО атомов бора находятся в  $sp^3$ -гибридизации, то каждый атом бора образует по две двухцентровых, двухэлектронных  $p$ -связи В–Н с концевыми атомами водорода и участвует в образовании двух трехцентровых двухэлектронных связей В–Н–В с мостиковыми атомами водорода. Схема МО трехцентрового фрагмента связи молекулы  $B_2H_6$  представлена ниже.



Связывающая и разрыхляющая МО ( $\sigma, \sigma^*$ ) и несвязывающая n-орбиталь являются трехцентровыми.

**Ионная связь в газообразных ионных молекулах, ионных кристаллах, расплавах и растворах. Поляризация ионов**

Образование ионных связей объясняется электростатическим притяжением между ионами противоположных знаков, ионы образуются благодаря переносу электронов между атомами отличающимися по электроотрицательности. Ионная связь является не самым простым и понятным видом связи. Чисто ионных связей нет, и доказательством этому являются: 1) несовпадение энергии образования ионной газообразной молекулы, рассчитанной по электростатической модели, с экспериментально полученной величиной; 2) отличие эффективного заряда  $\delta$  на атомах в ионных кристаллах, определенного рентгеноспектральным методом, от номинального заряда:

Таблица 4.13

*Отклонение значения эффективного заряда ( $\delta$ ) атома от номинального*

Кристалл,	NaF	NaCl	NaBr	NaI	MgO	CaO	CaF <sub>2</sub>	ZnS
$\pm\delta$	0,93	0,74	0,69	0,71	1,20	1,18	1,50	0,85

Реальные связи носят промежуточный характер между чисто ионными и ковалентными связями.

Ионные газообразные молекулы встречаются редко; в ионных кристаллах, в большинстве расплавов и растворов электролитов нет молекул.

Ионные молекулы можно обнаружить в парах ионных соединений, например при сублимации твердого хлорида при температуре – 1500 °С, при нагревании LiF до 1100°С. В парах ионных соединений содержатся не только ионные молекулы ( $Na^+Cl^-$ ,  $Li^+F^-$ ), но и другие частицы (молекулярные ассоциаты  $(NaCl)_2$ ,  $(NaCl)_3$ , сложные ионы  $NaCl^+$ ,  $NaCl_2^-$ . У газообразной молекулы NaCl большой дипольный момент ( $\mu = 8,97$  Д), что соответствует перемещению 0,8 заряда электрона на длину связи  $2,36 \text{ \AA}$  от атома Na к атому Cl.

Ионная связь имеет место только в том случае, если энергия кулоновского взаимодействия  $U$  между ионами превышает разность энер-

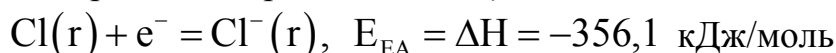
гии ионизации  $E_{\text{и}}$  и сродства к электрону  $E_{\text{ЕА}}$ , необходимую для образования изолированных ионов. Ионная связь образуется только между атомами с небольшими энергиями ионизации (элементы главных подгрупп) и атомами с большим сродством к электрону (элементы главных подгрупп шестой, седьмой групп).

Можно оценить энергию образования газообразной ионной молекулы, например молекулы CsCl.

При взаимодействии газообразных атомов Cs и Cl могут образоваться свободные ионы:



(удаление электрона с 6s-орбитали цезия);



(размещение электрона на 3p-орбитали хлора).

Указанный процесс образования газообразных ионов сопровождается затратой энергии в 19,9 кДж/моль ( $376 - 356,1 = 19,9$  кДж/моль). Но ионная система стабильнее атомной из-за сил притяжения между ионами, понижающих потенциальную энергию системы.

Сила притяжения между свободными однозарядными ионами на расстоянии  $r$  по закону кулона равна

$$F = \frac{Z_1 e \cdot Z_2 e}{r^2} = \frac{e^2}{r^2},$$

где  $Z_1 e$  и  $Z_2 e$  – заряды ионов в единицах заряда электрона, причем заряды  $Z_1$  и  $Z_2$  по модулю равны единице. Энергия притяжения двух однозарядных ионов

$$U = -\int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r}.$$

Для моля однозарядных ионов энергия притяжения

$$U = \frac{N_A e^2}{r} = -\frac{6,022 \cdot 10^3 (4,8 \cdot 10^{-10})^2}{r} = -\frac{1,387 \cdot 10^5}{r} \text{ пм},$$

где  $N_A$  – число Авагадро, пм – пикометр.

Если расстояние  $r$  между ионами выразить в пикометрах ( $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ ), то в соответствии с использованными размерностями правая часть приведенного равенства дает энергию, выраженную в килоджоулях. Уже для расстояния между ионами

$$r = \frac{1,387 \cdot 10^5}{19,9} = 6,97 \cdot 10^3 \text{ пм} = 69,7 \text{ \AA}$$

кулоновская стабилизация достаточна для образования ионной системы цезий – хлор. Поскольку наблюдаемое в парах CsCl<sup>0</sup> межионное расстояние (2,9 Å) намного меньше рассчитанного предельного (69,7 Å), то, вероятно, ионная молекула хлорида цезия должна в парах существовать.

Основными свойствами ионной связи в отличие от ковалентной являются ее ненаправленность (благодаря сферической симметрии ионы притягиваются ионами противоположного знака в одинаковой степени в любом направлении) и ненасыщаемость (один ион может взаимодействовать с переменным и большим количеством ионов противоположного знака). Ненасыщаемость ионной связи обуславливает высокие координационные числа ионов в ионных соединениях и образование бесконечных трехмерных решеток.

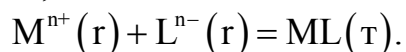
При обычной температуре ионные соединения существуют в твердом состоянии. Так с помощью рентгеноструктурного анализа в кристаллическом NaCl не обнаружено дискретных молекул Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, а имеется правильная решетка из положительных и отрицательных ионов. В ионном кристалле NaCl каждый ион окружен шестью ионами противоположного заряда, кулоновская стабилизация значительно усиливается и силы притяжения в кристалле велики.

Строение ионного соединения определяется двумя факторами: относительными размерами ионов и требованием электронейтральности структуры как целого (число положительных зарядов должно быть равно числу отрицательных).

Небольшая величина энтропии плавления NaCl указывает на то, что структура расплавленной соли близка к структуре кристаллического состояния. Наличие ионов в расплавах соли доказывается их электропроводностью. Если твердый хлорид натрия – изолятор, то расплав NaCl – проводник. Это приводит к выводу, что расплав соли состоит из сравнительно регулярно расположенных подвижных ионов.

Вещества, состоящие из ионных кристаллов, тверды, являются изоляторами (небольшая проводимость обуславливается дефектами в кристалле), имеют высокие температуры плавления и кипения, так как прочны связи между ионами в решетке; плавятся с увеличением объема, поскольку ионные решетки обладают компактной структурой.

Сила взаимодействия ионов в кристалле характеризуется энергией кристаллической решетки, являющейся изменением энтальпии реакции



Экспериментальное определение энергии кристаллической решетки является сложной задачей и осуществлено только в нескольких слу-

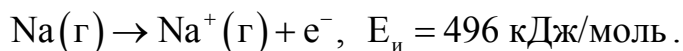


чаях. Но ее величина может быть связана с другими энергетическими характеристиками с помощью цикла Борна-Габера. Оценим энергию кристаллической решетки хлорида натрия по составленному из ряда стадий циклу Борна-Габера.

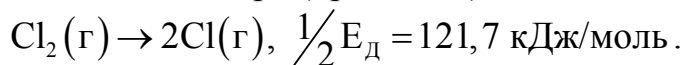
1. Один моль Na из его стандартного состояния (твердый натрий), затратив энергию, равную энергии испарения (прилож. 14), переходит в состояние газообразных атомов:



2. Моль атомов  $\text{Na}(\text{г})$ , поглотив энергию, равную энергии ионизации (прилож. 12), превращается в моль ионов  $\text{Na}^+(\text{г})$ :



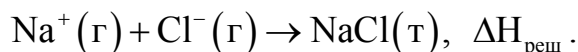
3. Стандартное состояние хлора  $-\text{Cl}_2(\text{г})$ . Для получения моля газообразных атомов хлора необходимо затратить энергию, равную половине энергии диссоциации хлора (прилож. 4):



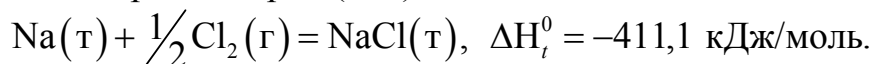
4. При переходе моля газообразных атомов хлора в ионы выделяется энергия, равная энергии сродства к электрону (прилож. 5):



5. Газообразные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  конденсируются в кристаллическую решетку NaCl с выделением энергии, равной энергии (энтальпии) кристаллической

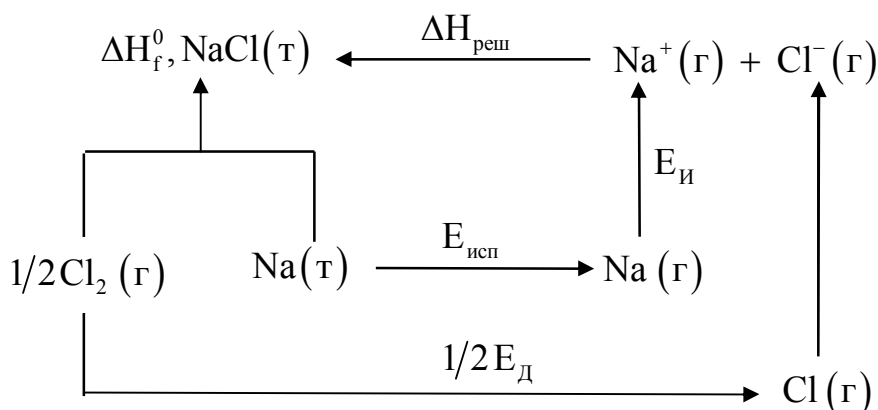


6. Один моль  $\text{NaCl}(\text{т})$  образуется из простых веществ в их стандартных состояниях с выделением энергии, равной энтальпии образования твердого хлорида натрия (п. 2):



Знаки энергетических эффектов стадий цикла подчиняются правилу: выделяемая энергия считается отрицательной, а поглощаемая – положительной.

Рассмотренный цикл Борна-Габера можно представить в виде схемы



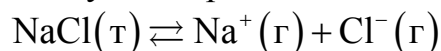
Применив к указанной системе закон Гесса, получим соотношение

$$\Delta H_f^0(\text{NaCl т}) = E_{\text{исп}} + E_{\text{и}} + \frac{1}{2} E_{\text{д}} + E_{\text{EA}} + \Delta H_{\text{реш}},$$

из которого можно вычислить энергию кристаллической решетки хлорида натрия:

$$\Delta H_{\text{реш}} = -411,1 - 89,09 - 496 - 121,7 + 351,6 = -766,29 \text{ кДж/моль.}$$

Экспериментально определенное значение энергии кристаллической решетки по данным изучения равновесия



и упругости паров твердого хлорида натрия составляет  $-757,8$  кДж/моль.

В таблице 4.14 приведены некоторые характеристики ионных кристаллов галидов натрия.

Таблица 4.14

*Физические характеристики ионных кристаллов галидов натрия*

Галид	Сумма ионных радиусов, Å	$\Delta H_{\text{реш}}$ , кДж/моль	$T_{\text{пл}}$ , К	$T_{\text{кип}}$ , К	Твердость, Н/мм <sup>2</sup>
NaF	2,29	-909	1265	1968	
NaCl	2,76	-766	1073	1714	122
NaBr	2,90	-737	1020	1666	90
NaI	3,16	-687	935	1573	82

Ионные соединения растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . энергия взаимодействия двух заряженных частиц  $Z^+ Z^-$  на расстоянии  $r$  в некоторой среде определяется выражением

$$U = -\frac{Z^+ Z^-}{4\pi\epsilon r}.$$

Диэлектрическая проницаемость вакуума  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Кл/(Дж·м), для полярных растворителей диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  выше  $\epsilon_0$ . Относительная диэлектрическая проницаемость составляет  $82 \epsilon_0$  для  $H_2O$ ,  $33 \epsilon_0$  – для  $CH_3CN$  и  $25 \epsilon_0$  – для  $NH_3$ . Это значит, что проницаемость, например, аммиака в 25 раз выше, чем вакуума, и, следовательно, притяжение между ионами, находящимися в аммиаке, в 25 раз слабее, чем в отсутствие растворителя.

Растворимость  $L$  ионных соединений падает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя (табл. 4.15):

Таблица 4.15

*Растворимость KCl в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя*

Растворитель	$H_2O$	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	$C_3H_7OH$
$\epsilon$	82	33	24	20
$L_{KCl}$ , г/100 г растворителя	34	0,53	0,02	–0,00

Для одного и того же растворителя растворимость ионного кристалла зависит от энергии его кристаллической решетки, радиуса ионов и их энергии сольватации (гидратации).

В полярных растворителях ионные соединения диссоциируют на ионы, так как они имеют значительно большую энергию связи с растворителем, чем недиссоциированные молекулы.

Как видно из выражения для энергии  $U$  взаимодействия заряженных частиц в полярном растворителе, чем больше  $\epsilon$  растворителя, тем менее отрицательна энергия связи между ионами, тем в большей степени протекает диссоциация электролита на ионы.

Существуют два подхода к рассмотрению химической связи:

1) можно исходить из нейтральных атомов и возникающую между ними связь рассматривать как ковалентную с учетом различия электроотрицательности атомов (связь рассматривать как ковалентную с учетом различия электроотрицательности атомов (связь чисто ковалентная, как в неполярной молекуле  $Cl_2$ ; связь полярная, как в молекуле  $HCl$ ; связь ионная, как в газообразной молекуле  $NaCl$ );

2) можно, напротив, исходить из отдельных ионов и связь рассматривать как ионную, но учитывать взаимную поляризацию ионов, за счет которой длина диполя  $l$  (расстояние между центром тяжести положительного и отрицательного зарядов) становится меньше межъядерного расстояния  $d$  (в гипотетической ионной молекуле  $l = d$ ).

Процесс поляризации является двусторонним, сочетающим поляризуемость ионов с их поляризующим действием.

Под поляризуемостью атомов, ионов и молекул понимают способность указанных частиц приобретать дипольный момент  $\vec{\mu}$  в электрическом поле напряженностью  $\vec{E}$ . В слабых полях

$$\mu = \alpha E,$$

где коэффициент  $\alpha$  имеет размерность объема и является количественной мерой поляризуемости ( $\alpha$  также называют просто поляризуемостью).

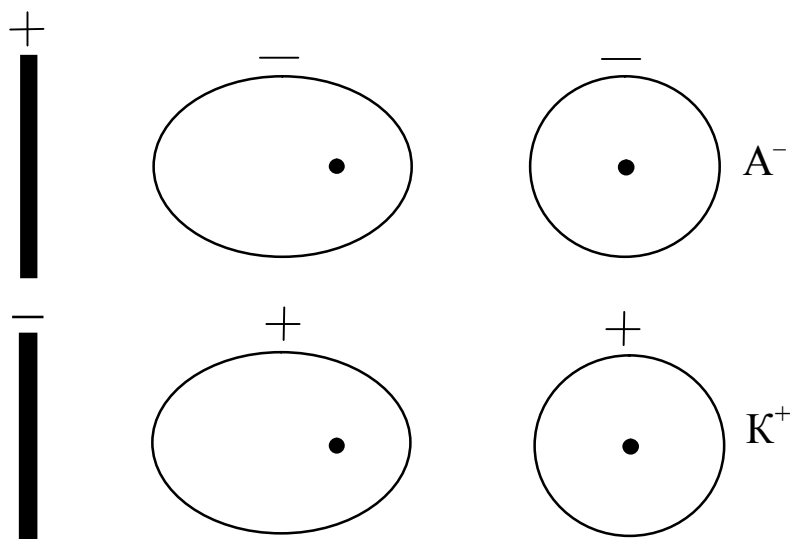


Рис. 4.20. Схема деформации внешних электронных оболочек ионов под действием электрического поля

Так как внутренние электронные слои иона связаны с ядром прочнее, чем внешняя электронная оболочка, то упрощенно процесс поляризации можно представить так: под действием электрического поля (роль которого играют ионы) внешние электроны смещаются относительно ядра, т. е. поляризация элементарного иона рассматривается как деформация внешней электронной оболочки (рис. 4.20).

В ионных молекулах каждый ион является источником электрического поля, и поэтому ионы деформируют и поляризуют друг друга.

В чисто ионной (гипотетической) молекуле, где ионы рассматриваются как несжигаемые шары, отсутствует деформация ионов и длина диполя  $l$  равна межъядерному расстоянию. В реальной молекуле при сближении ионов орбитальные электроны аниона притягиваются положительным полем катиона с одновременным отталкиванием ядер, при этом происходит поляризация аниона. Таким образом, анион поляризует катион, но эффект поляризации катиона менее выражен из-за меньших размеров последнего по сравнению с анионом. Таким образом, при

заметной взаимной поляризации ионов ионная связь переходит в полярную ковалентную. При значительной деформируемости аниона возможен полный переход электронов от аниона к катиону и образование неполярной ковалентной связи.

В результате деформации ионов длина диполей  $l_2, l_3, l_4$  оказывается меньше межъядерного расстояния  $d$ , результирующий дипольный момент и полярность связи молекулы уменьшаются. Так, в молекуле KCl длина диполя равна  $1,67 \text{ \AA}$ , а межъядерное расстояние составляет  $2,67 \text{ \AA}$ .

По сравнению с другими катионами сильное поляризующее действие малого по размерам протона приводит к резкому уменьшению полярности связи в водоотражающих соединениях (в молекуле HCl длина диполя  $l$  составляет всего  $0,22 \text{ \AA}$ , а  $d = 1,28 \text{ \AA}$ ).

Поляризуемость и поляризующее действие ионов зависят от типа их электронной оболочки, заряда и размеров.

В отношении поляризуемости элементарных ионов можно указать следующие закономерности:

1. При аналогичных ионных структурах и одинаковом заряде увеличение радиуса иона  $r_{\text{и}}$  ведет к возрастанию его поляризуемости  $\alpha$  (табл. 4.16):

Таблица 4.16

*Зависимость поляризуемости от радиуса иона*

Ион	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rd <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$r_{\text{и}}, \text{ \AA}$	0,98	1,33	1,49	1,65	1,33	1,81	1,96	2,20
$\alpha, \text{ \AA}$	0,187	0,888	1,490	2,570	0,960	3,570	4,990	7,570

(приведены ионные радиусы по Гольшмидту, см. П. 13).

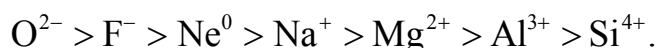
2. При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризуемость ионов с 18-электронной, а также с незаконченной внешней оболочкой больше, чем благородногазовых ионов ( $s^2p^6$ -тип):

Таблица 4.17

*Зависимость поляризуемости радиусов иона с 18-электронной оболочкой*

Ион	Cu <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>
$r_{\text{и}}, \text{ \AA}$	0,98	0,98	1,49	1,49
$\alpha, \text{ \AA}$	0,430	0,187	4,210	1,490

3. При подобной электронной структуре поляризуемость иона уменьшается по мере повышения положительного заряда. Так, в ряду изоэлектронных ионов (8-электронных) второго и третьего периодов поляризуемость



Из указанных закономерностей следует, что наиболее легко деформируемыми являются объемистые анионы ( $\text{Br}^{-}$ ,  $\text{I}^{-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), малозарядные катионы с 18-электронной или незаконченной внешней оболочкой ( $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Труднодеформируемыми являются небольшие многозарядные катионы с электронной структурой благородного газа ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и др.).

В отношении поляризующего действия ионов намечаются следующие закономерности.

1. Поляризующее действие иона (при прочих равных условиях) возрастает с увеличением его заряда и уменьшением радиуса.

2. По увеличению поляризующего действия на соседние частицы ионы в соответствии со структурой своего внешнего электронного уровня располагаются в такой последовательности: 8-электронные ионы ( $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ); переходные от 8-электронного слоя к 18-электронному, т. е. d-катионы ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ); 18-электронные катионы ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ); ионы гелиевого типа ( $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{+}$ ) и (18 + 2) – электронные катионы ( $\text{Sn}^{+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ).

3. Поляризующее действие сложных ионов ( $\text{ClO}_4^{-}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) мало, а деформируемость их значительна.

Степень деформационных явлений между ионами определяет характер химической связи в соединении, а это в свою очередь, определяет многие свойства веществ: степень электролитической диссоциации, растворимость в различных растворителях, склонность к гидролизу, окислительно-восстановительные свойства, термическую устойчивость, окраску и др. Рассмотрим некоторые примеры, демонстрирующие применение поляризационной модели для объяснения свойств неорганических соединений.

1. Катионы непереходных элементов  $s^2p^6$ -типа ( $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) слабо подвергаются гидролизу и являются более основными, чем переходные

элементы (18-электронным:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), так как первые обладают более низким поляризующим действием на молекулы воды.

2. Усиление взаимной поляризации ионов способствует переходу кристаллических структур по ряду: решетка  $\text{ZnS}$ , молекулярная решетка. Так, возрастание деформируемости в ряду  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$  приводит к изменению типа структуры галидов серебра (табл. 4.18):

Таблица 4.18

*Зависимость структуры галидов серебра от деформируемости в ряду  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$*

Галид	$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgI}$
Тип структуры	$\text{NaCl}$	$\text{NaCl}$	$\text{ZnS}$

3. Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллической решетки (решетка как бы более «нагрета»). При одинаковом заряде и близких радиусах катионов  $r_K$  температура плавления соединений 18-электронных и катионов с незаконченной внешней оболочкой ниже, чем аналогичных соединений 8-электронных катионов (табл.4.19):

Таблица 4.19

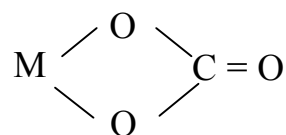
*Температура плавления ионных соединений*

Соединение	$\text{NaCl}$	$\text{AgCl}$	$\text{RbF}$	$\text{TlF}$
$r_K, \text{\AA}$	0,98	1,13	1,49	1,49
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	800	455	780	327

В ряду однотипных ионов, например  $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$  (одинаковы электронная структура, заряд), с увеличением радиуса иона уменьшается поляризующее действие катиона на анион, что приводит к повышению температуры диссоциации, например карбонатов, по схеме



В карбонате



два атома кислорода поляризованы не только атомом углерода, но и атомом металла (контраполяризация). С ростом температуры различие в поляризации связей  $M-O$  и  $C-O$  уменьшается и соль диссоциирует, а поскольку контраполяризация в ряду  $Mg^{2+} - Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$  ослабевает из-за увеличения радиуса иона, то и температура диссоциации карбонатов (температура, при которой давление  $CO_2$  над твердым карбонатом достигает 1 атм) повышается (табл. 4.20):

Таблица 4.20

*Изменение температуры диссоциации карбонатов  
в зависимости от радиуса катионов*

Соединение	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
$r_K, \text{\AA}$	0,78	1,06	1,27	1,43
$t_{\text{дис}}, ^\circ\text{C}$	650	897	1200	1350

4. Поляризационные явления уменьшают ионность связи в соединении, что способствует уменьшению его растворимости в полярном растворителе (так, растворимость в воде  $AgCl$  ниже, чем растворимость  $NaCl$ ), уменьшению степени диссоциации ( $HgCl_2$  намного труднее распадается на ионы в водном растворе, чем  $CaCl_2$ ).

5. За счет сильного поляризующего действия протона кислородосодержащие кислоты ( $H_2CO_3, H_2SO_3, HNO_3$ ) менее устойчивы, чем их соли ( $Na_2CO_3, K_2SO_3, KNO_3$ ).

В связи с указанным свойством протона для недиссоциированных молекул кислородсодержащих кислот должны быть характерны окислительные свойства (контраполяризация ионами  $H^+$ ). Такие окислительные свойства проявляет концентрированная серная кислота, кислый раствор перманганата калия, в котором образуется  $HMnO_4$ .

6. Деформация электронных оболочек ионов сказывается и на оптических свойствах веществ. Поглощение того или иного излучения связано с возбуждением внешних электронов. Если ион легко поляризуется, то возбуждение наблюдается при небольших энергетических затратах, которым отвечает как раз видимая часть спектра, и вещество оказывается окрашенным. Чем больше собственная поляризация и поляризующее действие ионов, тем интенсивнее окраска соединения. Так, углубляется окраска в ряду  $CuF_2 - CuCl_2 - CuBr_2 - CuI_2$  (последнее соединение нестабильно из-за внутримолекулярного процесса окисления-

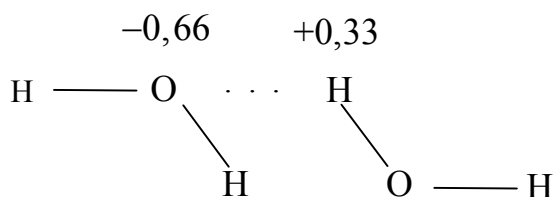


восстановления, связанного с сильными деформациями); Соединение  $\text{PbI}_2$  окрашено, а  $\text{CaI}_2$  – нет и др.

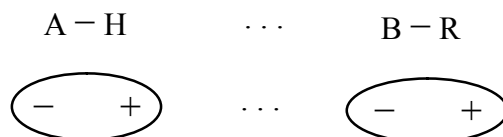
### **Водородная связь, её влияние на свойства веществ**

Водородная связь осуществляется между протоном, химически связанным в одной молекуле, и электроотрицательным атомом (F, O, N, S), принадлежащим другой молекуле, например  $\text{F} - \text{H} \dots \text{F} - \text{H} \dots \text{F} - \text{H}$ . Энергия водородной связи составляет 4–20 кДж/моль.

Есть несколько подходов для объяснения существования водородной связи. Можно представить образование водородной связи, как результат электростатического взаимодействия положительно поляризованного атома водорода одной молекулы и отрицательно поляризованного атома, например кислорода, другой молекулы:



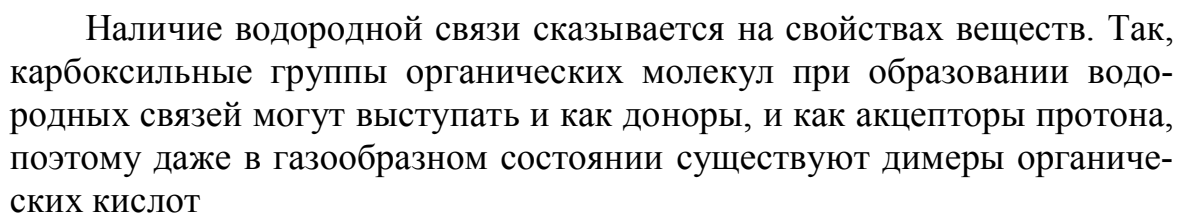
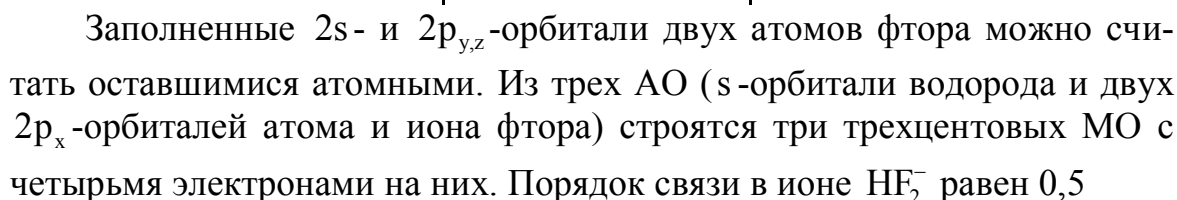
или как результат электростатического взаимодействия диполей



но диполь-дипольные взаимодействия универсальны и не объясняют специфики водородной связи. Отсутствует корреляция между энергией водородной связи и дипольным моментом молекул.

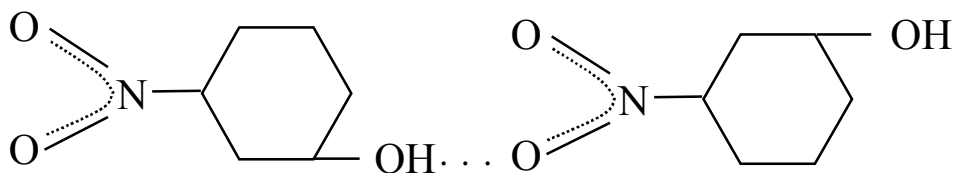
Атом водорода можно рассматривать как акцептор электронов, так как в его связях заряд смещается в сторону более электроотрицательного партнера (F, O, N, S). Действительно высокий дипольный момент молекулы HF (1,82 Д) указывает на то, что заряд смещен от протона и его валентная оболочка остается заполненной лишь частично, вследствие чего может возникнуть ковалентное донорно-акцепторное взаимодействие протона молекулы HF с донором электронов – атомом фтора второй молекулы HF. Ковалентный вклад особенно значителен в случае «коротких» водородных связей.

Систему с водородной связью можно рассматривать как электроноизбыточное соединение, химические связи в котором описываются в рамках метода МО:

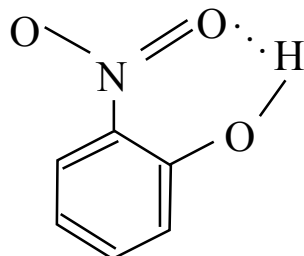


Образование межмолекулярной водородной связи ведет к повышению температур плавления и кипения в ряду однотипных соединений. Так, температура кипения воды ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) выше, чем температуры кипения сероводорода ( $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), селенистого водорода ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и теллуристого водорода ( $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); поскольку водородные связи в жидкой воде наиболее прочные (в ряду  $\text{O}-\text{S}-\text{Se}-\text{Te}$  падает электроотрицательность атомов).

Температура плавления мета-нитрофенола ( $97^{\circ}\text{C}$ ), образующего межмолекулярную водородную связь

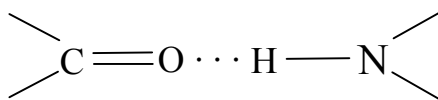


выше, чем орто-нитрофенола ( $45^{\circ}\text{C}$ ), образующего внутримолекулярную водородную связь



Образование водородных связей обуславливает уменьшение объема при растворении спирта в воде.

Конфигурации полипептидных цепей в структуре белка удерживаются благодаря водородным связям.



### **Металлическая связь**

Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются металлическими. В твердом металле маловероятно образование ионных связей, так как все атомы однотипны. Поскольку силы взаимодействия между атомами металлов велики, их нельзя отнести к силам Ван-дер-Ваальса. Приходится предположить наличие ковалентных связей в металле. Но большое число соседей у каждого атома металла (8, 12, 14) должно вызывать затруднения в образовании обычных ковалентных связей с обобществленной парой электронов. Из этих рассуждений следует, что необходимо было создание теории металлической связи.

По первой теории металлической связи (теория «электронного газа») считалось, что кристаллическая решетка состоит из ионов металла и валентных электронов, распространенных по всей решетке и удерживающих вместе положительно заряженные ионы. Теория «электронного газа» качественно объясняла проводимость металла, но не могла объяснить такое свойство, как удельная теплоемкость. Эта трудность была преодолена привлечением волновой механики для объяснения металлического состояния. Блохом была сформулирована теория металлической

связи, которая основана на теории расщепления энергетических уровней (теории МО).

Проведем построение энергетических зон, состоящих из молекулярных уровней, при последовательном присоединении атомов лития друг к другу.

При взаимодействии двух атомов с образованием молекулы  $\text{Li}_2$  происходит перекрывание 2s-АО с образованием связывающей и разрыхляющей МО:

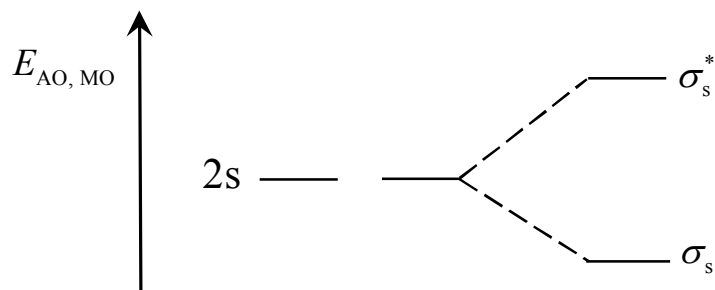


Рис. 4.21. Схема образования молекулы  $\text{Li}_2$

При взаимодействии трех атомов с образованием линейной группировки  $\text{Li}_3$  АО перекрываются с образованием связывающей, несвязывающей и разрыхляющей МО:

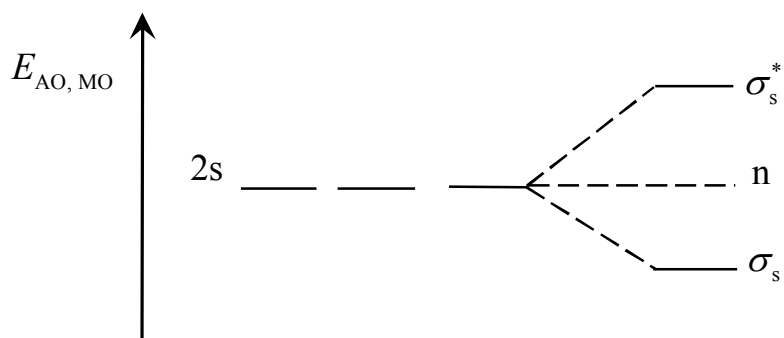


Рис. 4.22. Схема образования молекулы  $\text{Li}_3$

При взаимодействии четырех атомов в линейной группировке  $\text{Li}_4$  образуются две связывающие и две разрыхляющие МО и т. д.

По мере того, как число атомов в линейной цепочке возрастает, уровни МО сближаются до тех пор, пока не превратятся в непрерывную зону уровней. Если атом имеет один валентный электрон (как  $\text{Li}$ ), то электронами заполнена только половина МО в 2s-зоне (это связывающие МО) (рис. 4.23).

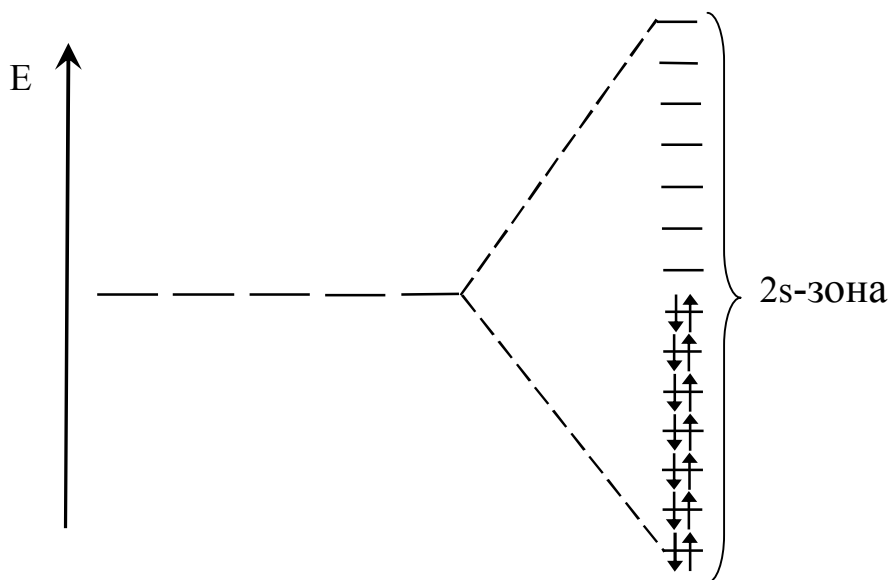


Рис. 4.23. Схема образования связующих МО

Зона, которую занимают электроны, осуществляющие химическую связь, называется валентной. Свободная зона, располагающаяся выше валентной, называется зоной проводимости.

Атом Li имеет один валентный электрон и четыре валентные АО. Связи и свойства металлического лития можно объяснить, рассматривая МО, составленные из 2s- и 2p-орбиталей атомов (рис. 4.24).

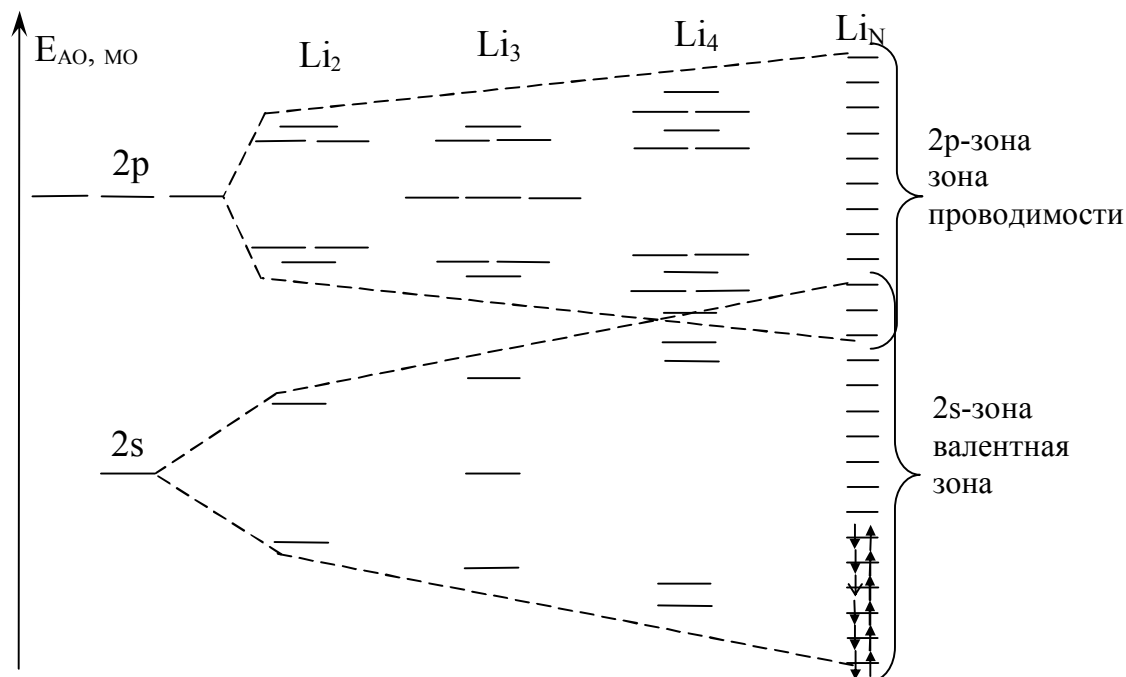


Рис. 4.24. Число атомов Li

У атома бериллия два валентных электрона, и поэтому все МО 2s-зоны заполнены (рис. 4.25).

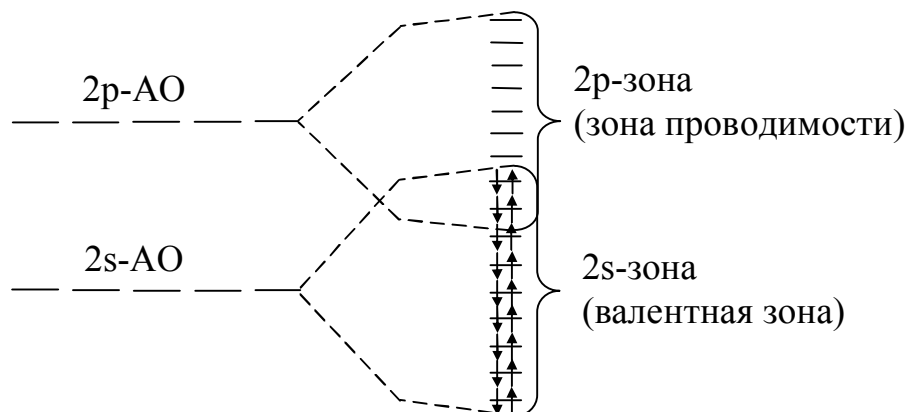


Рис. 4.25. МО атома бериллия

Разность энергий МО мала, поэтому легко могут переходить с одной МО на другую и, следовательно, двигаться в объеме металла, обуславливая его электропроводность.

В результате смещения 2s- и 2p-зон некоторые 2p-МО оказываются заполненными электронами так, что ни 2s-, ни 2p-зона не заполнены полностью, что приводит к металлическим свойствам у бериллия.

Для металлического состояния каждая МО охватывает всю цепь атомов (многоцентровая МО), а в трех измерениях – весь кристалл, валентная зона и зона проводимости перекрываются, между ними отсутствует щель (запрещенная зона).

Свойства кристалла зависят от разности энергии между зонами и от способа расположения электронов в различных зонах. Разделение зон зависит от разницы между энергетическими уровнями изолированных атомов металла и от расстояния между соседними частицами в кристалле.

Если начальные атомные энергетические уровни близки или частицы мало удалены друг от друга (как у Li), то энергетические зоны перекрываются, а если энергетические уровни изолированных атомов удалены значительно или если расстояние между частицами в кристалле велико (как в алмазе), то энергетические зоны разделены (рис. 4.26).

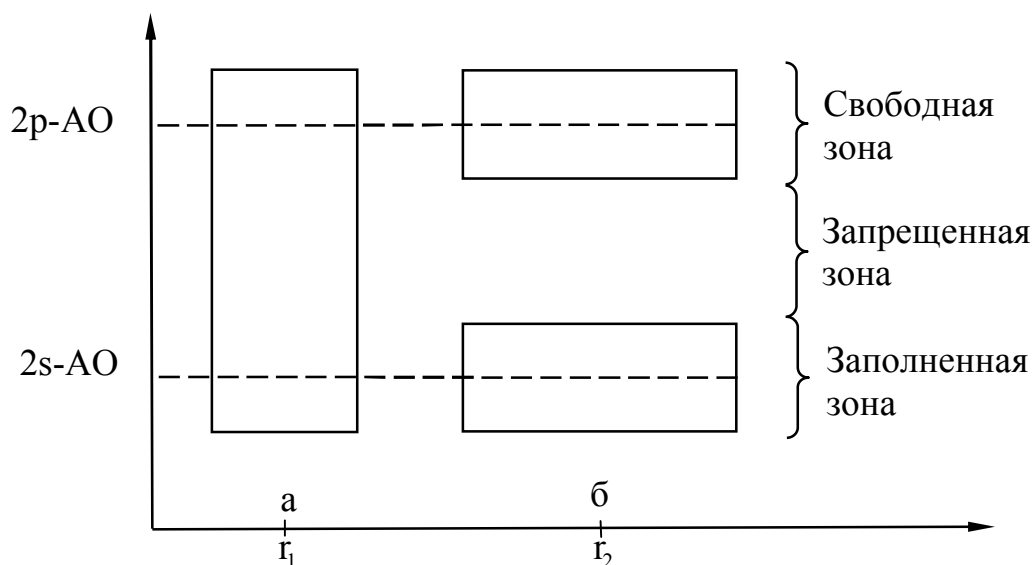


Рис. 4.26. Относительное расположение энергетических зон как функция расстояния между атомами ( $r_2 > r_1$ ):  
 а – проводники, б – полупроводники и изоляторы

У проводников (металлов) валентная зона заполнена наполовину или полностью, и зона проводимости перекрывается с валентной зоной. У полупроводников (Si, Ge) валентная зона заполнена, незаполненная зона проводимости близка к ней (запрещенная зона – промежуток между валентной зоной и зоной проводимости – составляет 0,7–1,1 эВ). У изоляторов (алмаз) валентная зона заполнена, а зона проводимости удалена от нее на 1,1–7 эВ.

Вероятно, необходимо говорить не об отдельном типе металлической связи, а о характерном металлическом типе зонной структуры, в которой отсутствует щель между занятыми и свободными молекулярными уровнями. Металлическую связь можно считать частным случаем ковалентной связи.

### **Химическая связь в газообразных, жидких и твердых веществах**

Для объяснения взаимодействия между частицами (молекулами, атомами, ионами) в газообразных, жидких и твердых веществах достаточно знания следующих типов взаимодействий: ковалентные и ионные взаимодействия (200 – 400 кДж/моль); водородная связь (~20 кДж/моль), металлическая связь (по прочности занимает положение между ранее указанными взаимодействиями); вандерваальсовы взаимодействия (~2 кДж/моль).

В газообразном веществе силы, обуславливающие тепловые движения молекул, больше сил притяжения между ними. В твердом со-

стоянии силы притяжения между частицами больше сил, определяющих тепловые колебания молекул.

Доказательствами существования сил притяжения между молекулами вещества служат:

1) неидеальность реальных газов; если уравнение состояния идеальных газов имеет вид

$$PV = RT,$$

то уравнением состояния реальных газов является уравнение, выведенное Ван-дер-Ваальсом:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT,$$

где  $P, V, T$  – давление, молярный объем и температура;  $R$  – газовая постоянная;  $a, b$  – константы для данного газа, учитывающие силы притяжения между молекулами и их собственный объем соответственно;

2) существование эффекта Джоуля-Томсона, указывающего на охлаждение газа при резком его расширении, что связано с преодолением сил притяжения между молекулами;

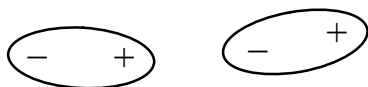
3) тот факт, что благородные газы конденсируются в жидкую и твердую фазы с выделением тепла, также указывает на действие сил притяжения между их молекулами.

Силы притяжения между молекулами, называемые вандерваальсовыми силами, обладают двумя свойствами: 1) они слабы по сравнению с обычными валентными силами, действующими между атомами. Так, энергия диссоциации молекулы хлора, равная энергии ковалентной связи  $Cl-Cl$ , составляет 243,4 кДж/моль, тогда как энергия сублимации кристаллического хлора, равная энергии межмолекулярных взаимодействий, равна только 25,8 кДж/моль; 2) межмолекулярные силы ненасыщаемы и чаще всего аддитивны.

Источниками межмолекулярных взаимодействий являются ориентационные, индукционные и дисперсионные эффекты. Ориентационные эффекты тем значительнее, чем больше дипольный момент молекул:



Независимое движение молекул

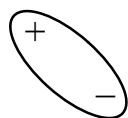


Взаимная ориентация молекул

Ориентационные взаимодействия значительны в случае полярных молекул ( $HCl, H_2O, NH_3$  и др.).



В поле соседних частиц (ионов, полярных молекул) неполярные молекулы поляризуются, в них возникает индукционный дипольный момент:



Независимое движение молекул

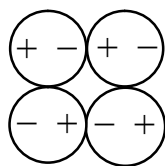


Индукцирование (наведение)  
диполя в неполярной молекуле

Индукционный эффект тем значительнее, чем легче деформируется молекула.

Две полярные молекулы, кроме ориентации, также индуцируют друг в друге диполи, при этом увеличиваются длина диполя и дипольный момент молекул.

Дисперсионное взаимодействие между неполярными молекулами обусловлено взаимодействием мгновенных диполей. Частицы обладают энергией даже при абсолютном нуле, поэтому орбитальные электроны находятся в состоянии движения относительно ядра, так что в любом атоме центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают, и возникает мгновенный диполь. Этот мгновенный диполь (несимметричное распределение электронов вокруг ядра в данный момент времени) индуцирует мгновенный диполь в соседнем атоме временный и индуцированный диполи взаимодействуют друг с другом. Мгновенные диполи, согласованно возникающие в большой группе атомов, неполярных молекул



обеспечивают слабые силы взаимодействия, приводящие к образованию жидкого и твердого состояний для веществ, состоящих из неполярных молекул ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ , He, Xe,  $CH_4$ , CO и др.). Дисперсионное (лондоновское) взаимодействие увеличивается с ростом поляризуемости молекул  $\alpha$ .

Энергия межмолекулярного взаимодействия складывается из энергии ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий:

$$U_{\text{сум}} = -\frac{U_{\text{ориент.}} + U_{\text{индук.}} + U_{\text{дисп.}}}{r^6}$$

и обратно пропорциональна межмолекулярному расстоянию  $r$  в шестой степени.

В таблице 4.21 приводится вклад каждого из перечисленных типов взаимодействий в полную межмолекулярную энергию жидкого состояния (в кДж/моль).

Таблица 4.21

*Характеристика энергии межмолекулярного взаимодействия*

Молекула	$\mu$ , Д	$\alpha \cdot 10^{-24}$ , см <sup>3</sup>	$U_{\text{ориент.}}$	$U_{\text{инд.}}$	$U_{\text{дист.}}$	$U_{\text{сум.}}$	$T_{\text{кип}}$ , К
Ar	0,0	1,63	0	0	8,45	8,45	88
CO	0,12	1,99	0	0	8,74	8,74	81
HCl	1,03	2,63	3,30	1,00	16,80	21,10	188
NH <sub>3</sub>	1,50	2,21	13,30	1,55	14,71	29,56	239,6
H <sub>2</sub> O	1,84	1,48	36,30	1,92	8,99	47,21	37

Из приведенных данных видно, что кроме случаев высокополярных молекул дисперсионный эффект значителен в случае неполярных молекул. Это указывает на то, что межмолекулярное притяжение очень зависит от поляризуемости молекул. Так, в ряду благородных газов с ростом их атомной массы увеличивается поляризуемость атома, а, следовательно, возрастают и межмолекулярные силы взаимодействия (молекулы благородных газов одноатомны), что приводит к росту температур кипения (табл. 4.22):

Таблица 4.22

*Температура кипения благородных газов*

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$t_{\text{кип}}$ , °C	-269	-246	-185	-152	-108	-65

Для высокополярных молекул вклад ориентационного эффекта является основным, индукционный эффект обычно несущественен, он значителен лишь в случае сосуществования полярных молекул с сильно поляризуемыми неполярными молекулами.

Рассмотрим те силы, которые обуславливают возможность существования вещества в твердом состоянии.

Исходя из вида элементов кристаллической решетки и действующих между ними сил, кристаллы делятся на ионные, ковалентные, металлические и молекулярные.

Ионные кристаллы представляют плотнейшую упаковку положительных и отрицательных ионов, чередующихся в решетке так, чтобы создать максимальное электростатическое притяжение соседних ионов. В ионных решетках кристаллизуются галогениды щелочных металлов,

оксиды и сульфиды щелочноземельных металлов. Приведем примеры некоторых ионных структур. Так, структура NaCl представляет собой вложенные друг в друга кубические гранецентрированные решетки ионов; структура ScCl – вложенные друг в друга две простые кубические решетки катионов и анионов. В структуре флюорита (у фтора к.ч. = 4, а у кальция к.ч. = 8) анионы занимают тетраэдрические положения в гранецентрированной решетке катиона. В структуре флюорита кристаллизуются, например,  $\text{ScF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CsCl}_2$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{ThO}_2$ . В решетке рутила (у титана к.ч. = 6, а у кислорода – 3) кристаллизуются  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ .

Структурными единицами ковалентных кристаллов (B, C, Si, Bi, Sb, Ge, Te, Po,  $\text{SiO}_2$ , SiC, BN и др.) являются атомы, связанные прочными ковалентными связями. Так, в структуре алмаза каждый атом углерода тетраэдрически окружен четырьмя соседними атомами углерода, а каждый из этих четырех атомов, в свою очередь, лежит в центре другого тетраэдра, образованного следующими четырьмя атомами углерода и т. д., т. е. в алмазе нет отдельных молекул. В графите атомы углерода расположены в углах плоских шестиугольников, образующих слои. В слоях атомы углерода связаны прочными ковалентными связями, а слои между собой – слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Ковалентные кристаллы скреплены так же, как связаны атомы в ковалентных молекулах, за исключением того, что они образуют бесконечную пространственную сетку.

Простые вещества и химические соединения могут также затвердевать с образованием молекулярных кристаллов ( $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , HF, HCl,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$  и др.). Вещества с молекулярными кристаллами имеют низкие температуры плавления, кипения и энтальпии испарения (табл. 4.23).

Таблица 4.23

$T_{\text{пл}}$ ,  $T_{\text{кип}}$ ,  $\Delta H_{\text{испар}}$  веществ с молекулярными кристаллами

Вещество	$t_{\text{пл}}$ , К	$t_{\text{кип}}$ , К	$\text{ДН}_{\text{испар.}}$ , кДж/моль при $T_{\text{кип.}}$
Ne	24	27	1,80
$\text{N}_2$	63	77	5,55
$\text{CH}_4$	89	112	9,20
$\text{Cl}_2$	172	239	19,80
$\text{H}_2\text{O}$	273	373	47,23
$\text{C}_6\text{H}_6$	178	353	34,69

Близость температур плавления и кипения веществ, построенных из неполярных молекул ( $\text{Ne}$ ,  $\text{N}_2$ ), свидетельствует о значительном вкладе дисперсионных взаимодействий в притяжение между молекулами.

В молекулярных металлических решетках в узлах решетки находятся молекулы, между которыми действуют слабые межмолекулярные силы и водородная связь. Форма молекул очень существенно влияет на их упаковку в молекулярные кристаллы.

Состояние электрона в молекуле описывается одноэлектронной волновой функцией, являющейся решением уравнением Шредингера и называемой молекулярной орбиталью. В отличие от одноцентральной  $\text{AO}$ ,  $\text{MO}$  – многоцентровая. Как для электрона в атоме, так и в молекуле определяет плотность вероятности нахождения электрона в определенной точке.

Ниже (табл. 4.24) приводятся некоторые характеристики кристаллов разного типа и свойства твердых веществ, образованных указанными кристаллическими структурами.

Таблица 4.24

*Характеристики кристаллов и свойства твердых веществ*

Тип кристаллической структуры	Кристаллы			
	Молекулярные	Ковалентные	Металлические	Ионные
Структурная единица кристалла	Молекула	Атом	Атом	Ион
Основной тип связи между структурными единицами	Слабые силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи	Сильные ковалентные связи	Делокализация электронов по всему кристаллу	Сильные электростатические взаимодействия между ионами
Физические свойства веществ	Низкие температуры плавления и кипения; мягкие	Высокие температуры плавления и кипения; твердые	Большой диапазон твердости, проводимости, температур плавления и кипения	Высокие температуры плавления и кипения, диэлектрики; твердые
Типичные представители	Неметаллы правой части системы	Неметаллы из центра системы	Металлы из левой части системы	Соединения металлов с неметаллами
Примеры веществ	$\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Br}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{S}_8$ , $\text{P}_4$ , $\text{HCl}$ , $\text{SCl}_2$ , $\text{I}_2$ , $\text{PCl}_5$ , $\text{CO}_2$ , $\text{Cl}_2$	Алмаз, $\text{Si}$ , $\text{SiO}_2$ , графит, $\text{SiS}_2$ , $\text{BN}$ , $\text{PO}$ , $\text{Sb}$ , $\text{As}$ , $\text{Ge}$ , $\text{B}$	$\text{Na}$ , $\text{Zn}$ , $\text{Au}$ , латунь, бронза	$\text{LiH}$ , $\text{KI}$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$

#### 4.6. Межмолекулярные взаимодействия

*Диполь-дипольные взаимодействия.* Существуют вещества, молекулы которых сохраняются при переходе в конденсированное состояние. Такие кристаллы называют молекулярными. Какие силы удерживают молекулы в конденсированном состоянии в подобных веществах?

Прежде всего, это диполь-дипольное взаимодействие (иначе – Ван-дер-ваальсовое, в честь впервые рассмотревшего его голландского учёного Ван-дер-Ваальса). Если электрический заряд притягивается (или отталкивается, в зависимости от знака) внешним электрическим полем, то диполь стремится ориентироваться в поле так, чтобы вектор его дипольного момента был направлен по полю. Для зарядов это приводит к их взаимному притяжению-отталкиванию (известный закон Кулона), а для диполей – к взаимной ориентации и взаимному притяжению (иногда это называют ориентационной поляризацией). Напряженность создаваемого вокруг диполя электрического поля падает  $\sim 1/R^3$  (а не  $\sim 1/R^2$ , как для точечного заряда), и энергия взаимодействия диполей уменьшается с расстоянием быстрее:  $E_{д-д} \sim 1/R^6$  (а не  $\sim 1/R$ , как для зарядов). Диполь-дипольное взаимодействие – более короткодействующее, чем кулоновское, и его энергия для полярных молекул не превышает  $\sim 0,05$  эВ (5 кДж/моль), что на порядки меньше энергии ковалентной связи.

И любой заряд, и диполь создают вокруг себя электрическое поле. Поэтому катионы притягивают электроны, а анионы отталкивают, что сопровождается поляризацией. Диполи также обладают поляризующим действием, хотя и меньшим, чем ионы. Поляризующее действие диполя тем больше, чем больше его дипольный момент и меньше размер.

Именно диполь-дипольное взаимодействие удерживает вместе молекулы углеводородов в жидком бензине или в нефти, или в сжиженном при повышенном давлении природном газе. Или в твердых – йоде, белом фосфоре, аспирине и т. п. Во всех твердых веществах, относящихся к молекулярным кристаллам, межмолекулярные взаимодействия, удерживающие молекулы в узлах кристаллической решетки, диполь-дипольные.

Существует три типа диполь-дипольных взаимодействий.

1. Ориентационное – взаимодействие между постоянными диполями. Так взаимодействуют молекулы, имеющие отличный от 0 дипольный момент  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и др.

2. Любой диполь создает вокруг себя электрическое поле. Это поле, в свою очередь, приводит к смещению зарядов в окружающих частицах: положительных – по полю, отрицательных – против поля. Вследствие

такого смещения ядра и электронов в молекуле, оказавшейся в поле соседнего диполя (причем эффект будет заметен только при очень малых расстояниях,  $\sim 1 \text{ \AA}$ , когда молекулы практически соприкасаются – не забывайте про  $1/R^6$ ), происходит пространственное разделение центров положительного и отрицательного зарядов – возникает (наводится) дипольный момент. В свою очередь, наведенный дипольный момент второй частицы взаимодействует с первым – это индукционное (или наведенное) взаимодействие. Говорят еще, что вторая частица поляризуется первой.

3. Однако, пусть и при достаточно низких температурах жидкое и твердое состояние существует и для таких веществ, молекулы которых не имеют дипольного момента  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  и др. Как объяснить несомненное наличие межмолекулярного взаимодействия в таких случаях?

Так как электроны в атомах (в молекулах) находятся в постоянном движении в произвольно зафиксированный момент времени практически невероятно, чтобы центр расположения всех отрицательных зарядов атома совпал с положением ядра – центры положительных и отрицательных зарядов любой частицы не совпадают и хаотически меняют свои положения со временем. В каждый момент времени у любой частицы имеется некоторый виртуальный дипольный момент, величина и направление которого все время меняются. Естественно, что в среднем он равен нулю (этот средний дипольный момент называют постоянным). Однако оказавшиеся на достаточно близком расстоянии две неполярные частицы могут иметь некоторые виртуальные диполи, ориентация которых обеспечивает их притяжение друг к другу. Это взаимодействие виртуальных диполей называется дисперсионным. Оно не только не уступает по величине ориентационному и индукционному, но и часто (для не слишком малых частиц) превосходит их.

Итак, близко расположенные молекулы притягиваются друг к другу вследствие диполь-дипольных (Ван-дер-Ваальсовых) взаимодействий, что может привести к переходу газа в конденсированное состояние (при понижении температуры или повышении давления).

Кристаллы с такими связями называют молекулярными (ван-дер-Ваальсовыми). На рис. 4.27 показана кристаллическая решетка иода. Показано, что и в кристалле сохраняются двухатомные молекулы. При переходе в кристаллическое (или жидкое) состояние характеристики ковалентных связей (длины, энергии, валентные углы) изменяются незначительно, так как величина межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия на 2–3 порядка меньше ковалентного, соединяющего атомы внутри молекул.

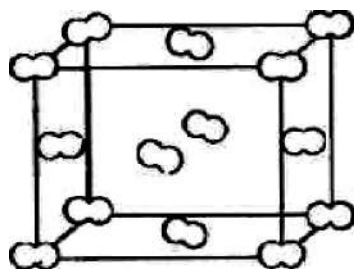


Рис. 4.27. Кристаллическая решетка молекулярного йода

Поэтому молекулярные кристаллы термически и механически непрочны, температуры их плавления и кипения лежат в диапазоне  $\sim$  от 10 до 500 К. При больших температурах энергия тепловых движений частиц превышает энергию слабых межмолекулярных связей, кристаллы плавятся и испаряются, многие такие соединения представляют собой при н.у. газы ( $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.) или жидкости ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  и др.).

Межмолекулярная связь может иметь пространственную направленность, но не такую, как ковалентная связь, а связанную с разделением зарядов в молекуле. Если такого разделения нет, то нет и направленности связи, и координационные числа принимают большие значения. Энергия межмолекулярного взаимодействия зависит от полярности связей в молекулах и их поляризуемости. Чем больше поляризуемость, тем сильнее взаимодействие виртуальных диполей и межмолекулярная связь. Поэтому, например, температуры плавления и кипения простых веществ растут сверху вниз по подгруппам VIIA (от  $\text{F}_2$  к  $\text{At}_2$ ) и VIIIA (от He к Rn) ПС.

Молекулярные кристаллы – совокупность слабо связанных молекул, сохраняющих свою химическую индивидуальность. Слабые межмолекулярные связи нельзя рассматривать как химические. Естественно, что молекулярные кристаллы всегда стехиометричны.

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия существуют в любых кристаллах, но в ковалентных и ионных их энергия пренебрежимо мала по сравнению с энергией химических связей.

**Водородная связь.** Свойства водородных соединений  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  сильно отличаются от их аналогов  $\text{H}\Gamma$  ( $\Gamma$  – галоген),  $\text{H}_2\text{X}$  ( $\text{X}$  – халькоген),  $\text{ЭH}_3$  ( $\text{Э} = \text{P, As, Sb, Bi}$ ). Если предположить, что межмолекулярное взаимодействие в жидких  $\text{H}_2\text{X}$  Ван-дер-Ваальсовое, то температуры кипения должны расти от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{H}_2\text{Te}$ , что и выполняется, но за исключением воды (табл. 4.25).

Таблица 4.25

*Свойства соединений  $H_2X$* 

Соединение	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
Температура плавления, °C	0	–86	–66	–51
Температура кипения, °C	100	–60	–41	–2

Существенно более высокие температуры плавления и кипения по сравнению с таковыми для аналогов свидетельствуют о наличии более прочных связей между молекулами в  $HF$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , чем Ван-дер-Ваальсовы. Подобного явления нет в ряду соединений с водородом элементов группы IV A – температуры кипения и плавления монотонно увеличиваются от  $CH_4$  к  $SnH_4$ , метан не выпадает из этой закономерности. Пришлось для таких взаимодействий выделить отдельную классификационную «полку». Дополнительное связывание между атомом водорода одной молекулы, соединённого ковалентной связью с электроотрицательным атомом X, с небольшим электроотрицательным атомом Y другой молекулы (где Y – прежде всего, F, O, N), называется водородной связью.

Отличительная черта водородной связи – сравнительно низкая прочность: ее энергия в 5–10 раз ниже, чем энергия химической связи. По энергии она занимает промежуточное положение между химическими связями и Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, теми, что удерживают молекулы в твердой или жидкой фазе.

В образовании водородной связи определяющую роль играет электроотрицательность участвующих в связи атомов – способность оттягивать на себя электроны химической связи от атома – партнера, участвующего в этой связи. В результате на атоме A с повышенной электроотрицательностью возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме-партнере – положительный, химическая связь при этом поляризуется. Возникший частичный положительный заряд на атоме водорода позволяет ему притягивать другую молекулу, также содержащую электроотрицательный элемент, таким образом, основную долю в образовании водородной связи вносят электростатические взаимодействия.

В формировании водородной связи участвуют три атома, два электроотрицательных (A и B) и находящийся между ними атом водорода H. Структура такой связи может быть представлена следующим образом:  $B \cdots H^+ - A^-$  (водородную связь обычно обозначают точечной линией).

Атом A, химически связанный с H, называют донором протона, а B – его акцептором. Чаще всего истинного «донорства» нет, и H оста-



ется химически связанным с А. Вместе с тем, водородная связь может быть и внутримолекулярной между фрагментами одной и той же молекулы, как правило, органической. В этом случае, оттягивая часть электронной плотности от межмолекулярных связей, она не упрочняет, а разупрочняет конденсированное состояние.

Исключительная роль принадлежит водородной связи в механизме передачи наследственности. Пуриновые и пиримидиновые основания в противоположных нитях двойной спирали ДНК – хранителе и носителе генетического кода – связаны между собой именно водородной связью. Почему? Допустим, что комплиментарные пары были бы связаны ковалентно, прочными связями. Тогда информация (взаимное чередование нуклеотидов) была бы записана надёжно – разорвать прочные связи трудно. Но как её можно было бы передавать? Во-первых, чтобы разорвать ковалентные связи, нужна большая энергия, т. е. высокие температуры, высокоэнергетическое УФ-излучение или хотя бы видимый свет. Во-вторых, разрывались бы связи не только между комплиментарными нуклеотидами, между двумя нитями двойной спирали, но и такие же ковалентные связи внутри нитей – прочно и надёжно хранимую информацию стало бы невозможно передавать. Если бы пары носителей информации были бы связаны слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями, лёгкость их разрыва обеспечила бы и лёгкость передачи информации. Но по той же причине информация будет легко искажаться: возникают проблемы с её хранением, сразу после передачи требуется «замораживание», а для акта передачи опять «размораживание». И природа нашла оптимум в виде водородной связи, которую достаточно легко разорвать при условиях, характерных для живых организмов (36,6 °С для человека, например), но в то же время не настолько легко, чтобы этот процесс протекал постоянно, как фоновый, что было бы в случае Ван-дер-Ваальсовых связей между носителями генетического кода.

### **Итак, выделим основные моменты**

1. Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие силы определяются взаимодействием заряженных частиц – электронов и протонов.

2. Итак, и частицы, и излучение (волны) имеют двойственную природу, называемую корпускулярно-волновым дуализмом.

3. Согласно представлениям современной физики, вещество состоит из мельчайших элементарных частиц. Из них самыми важными для химии являются три: положительно заряженные протоны, ней-

тральные нейтроны, отрицательно заряженные и гораздо более легкие (примерно в 2000 раз) электроны.

4. Электроны и протоны – стабильные частицы. Свободный нейтрон нестабилен, распадается на протон и электрон.

5. Частицы одного элемента с различным массовым числом называют *изотопами*.

6. Частицы с одинаковыми массовыми числами, но разными атомными номерами называются *изобарами*.

7. Ядро не просто совокупность нуклонов, оно обладает определенным строением. Свойства ядер зависят от количества образующих их протонов и нейтронов и их соотношения.

8. Явление превращений неустойчивых ядер в более устойчивые с выделением легких частиц (электронов, позитронов или ядер  ${}^4\text{He}$ , называемых  $\alpha$ -частицами), а также электромагнитного излучения называется радиоактивным распадом (от лат. radio – излучаю, radius – луч, actions – активность).

9. Состояния электрона в атоме являются дискретными (счетными), каждое описывается своей волновой функцией, определяемой набором четырех квантовых чисел ( $n, l, m, m_s$ ), что обозначают  $\Psi(n, l, m, m_s)$ .

10. В итоге, как было установлено экспериментально, энергия АО для нейтральных атомов в основном состоянии возрастает в следующей последовательности: 1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-6s-4f-5d-6p-7s-5f-6d-7p, которую нужно запомнить.

Этому помогают правила Клечковского:

- энергия АО нейтральных атомов в основном состоянии возрастает в порядке увеличения суммы  $n + l$ ;
- при одном и том же значении этой суммы в порядке увеличения  $n$ .

11. Электроны с одинаковым значением  $n$  называют электронным слоем.

12. Энергетические уровни с одинаковым  $l$  называют подуровнями (2p-подуровень, d-подуровни и т. п.).

13. Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел.

14. Принцип минимума энергии: АО электронами начинается с орбитали, имеющей самую низкую энергию (1s), затем последовательно, по мере повышения их энергии, заполняются остальные АО (расположение энергетических уровней определяется правилами Клечковского).

15. Правило Гунда, гласит, что заселение АО электронами происходит таким образом, чтобы при выполнении принципов минимума

энергии и Паули суммарный спин атома был максимальным (правило Гунда справедливо только для основного состояния частиц и может нарушаться для возбужденных состояний).

16. Русский химик Дмитрий Иванович Менделеев в 1869 г., основываясь на периодичность физических и химических свойств простых веществ и соединений в зависимости от их молярной массы (или атомного веса), предложил Периодическую систему элементов (ПС).

17. От положения элемента в ПС полностью зависят его физико-химические свойства, причем изменяются они с ростом  $Z$  периодически.

18. Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции.

19. Разные типы химической связи между атомами в молекулах определяют их разные физические свойства.

20. Ковалентная связь – связь, возникающая за счет образования общих электронных пар при объединении валентных электронов разных атомов.

21. Есть два механизма образования ковалентной связи. Первый механизм образования ковалентной связи называется обменным. Вторым является донорно-акцепторный механизм.

22. Для образования максимально возможного числа ковалентных связей и минимизации отталкивания между отрицательно заряженными электронными парами происходит «перемешивание» близких по энергии атомных орбиталей и соответствующих электронных облаков, называемое гибридизацией атомных орбиталей (ГАО).

**Вопросы и задания к семинару по теме  
«Строение вещества. Химическая связь»**

1. Что изучает теория о строении вещества?
2. Что такое корпускулярно-волновой дуализм?
3. Что называют изотопами?
4. Изобарами называют.
5. Что такое явление превращений неустойчивых ядер в более устойчивые, с выделением легких частиц?
6. Чем характеризуются состояния электрона в атоме?
7. В какой последовательности возрастает энергия АО для нейтральных атомов в основном состоянии?
8. Что такое электронный слой?
9. Энергетические уровни с одинаковым  $l$ .
10. Принцип Паули.
11. Правило Гунда.

12. Что определяет положение элемента в ПСХЭ.
13. Ковалентная связь.
14. Механизмы образования ковалентной связи.
15. Гибридизация атомных орбиталей (ГАО).

### Задания для самостоятельной работы

1. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. К какому электронному семейству относятся эти элементы?
2. Составьте электронные формулы элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит провал одного 4s электрона на 3d подуровень.
3. Значения какого квантового числа определяют число s-, p-, d-, f-орбиталей на энергетическом уровне? Сколько всего s-, p- и d-электронов в атоме кобальта?
4. В чем заключается принцип несовместимости Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома  $p^7$ - или  $d^{12}$ -электронов? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22 и укажите его валентные электроны.
5. Какие значения принимают квантовые числа для внешних электронов магния?
6. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число  $m_l$  при орбитальном квантовом числе  $l = 0; 1; 2; 3$ ? Какие элементы в периодической системе носят название f-элементов? В чем заключается их особенность?
7. Попробуйте схематично изобразить электронные облака для атома Н и молекулы  $H_2$ .
8. Какую высшую и низшую степень окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и хлор? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих данным степеням окисления.
9. Почему марганец проявляет металлические свойства, а хлор – неметаллические? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Напишите формулы оксидов и гидроксидов хлора и марганца.
10. У какого из p-элементов пятой группы периодической системы, фосфора или сурьмы, сильнее выражены неметаллические свойства? Какое из водородных соединений данных элементов будет более сильным восстановителем? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов.
11. В каких типах кристаллов связь ненаправленная? Как это проявляется в свойствах кристаллов?

12. Чем объясняется существенное различие в температурах кипения и твёрдости щелочных и d-металлов?
13. В чём различие между металлами (проводниками) и неметаллами (непроводниками), между диэлектриками и полупроводниками?
14. Каковы отличительные особенности металлической связи? Как они проявляются в свойствах металлов?
15. Что общего может быть между металлическими и молекулярными кристаллами?
16. Для каких из перечисленных соединений возможно образование межмолекулярной водородной связи:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ?
17. Перечислите свойства кварца, которые не позволяют отнести его к ионным кристаллам, несмотря на полярность связи.
18. Попробуйте объяснить уменьшение температур плавления и кипения, а также твёрдости в ряду имеющих одинаковые структуры  $\text{C}$  (алмаз) –  $\text{Si}$  –  $\text{Ge}$ .
19. Приведите примеры частиц с донорно-акцепторными связями, запишите их структурные формулы.
20. Какие частицы (одноатомные и двухатомные) можно в принципе построить из следующего набора элементарных частиц: два протона, два нейтрона и два электрона? Какие прогнозы можно дать относительно их устойчивости?
21. Какие молекулярные частицы можно построить из водорода и кислорода? Какие из них будут устойчивы?
22. Приведите примеры частиц, в которых сера имеет разную ковалентность (включая 3). Возможна ли ковалентность серы, равная 3, без неспаренных электронов для нейтральных частиц; для ионов? Предложите такой ион.
23. Какие связи в приведенных молекулах ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) полярные, какие нет?
24. Расположите в порядке убывания ЭО: а)  $\text{As}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Se}$ ; б)  $\text{As}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Sb}$ .
25. Определите степени окисления атомов в соединениях  $\text{NaNH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сравните их с ковалентностью.
26. Природный кислород имеет следующий изотопный состав: 99,759 %  $^{16}_8\text{O}$ ; 0,037 %  $^{17}_8\text{O}$  и 0,204 %  $^{18}_8\text{O}$ . Атомные массы этих изотопов соответственно равны: 15,9944, 16,9914 и 17,99916. Вычислите атомарную массу природного кислорода.
27. Какая из орбиталей каждой указанной пары имеет более низкую энергию в многоэлектронном атоме: а) 3p и 5s; б) 3d и 4s; в) 4f и 5d.

## МОДУЛЬ 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### Теоретическая часть

#### 5.1. Определения, составные части и классификация

Комплексными, или координационными, соединениями называются соединения, полученные путем сочетания отдельных, способных к самостоятельному существованию простых соединений, ионов или молекул. В молекулах комплексных соединений всегда можно выделить центральный атом или ион, получивший название комплексообразователя, вокруг которого сгруппированы или координированы другие ионы или молекулярные группы – лиганды.

Например, красная кровяная соль –  $K_3[Fe(CN)_6]$  – типичный представитель подобных соединений. Здесь центральный ион металла  $Fe^{3+}$ . Он координирует вокруг себя 6 ионов  $CN^-$ , образующих вместе  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  – комплексный ион, или внутреннюю сферу комплексного соединения. В формуле соединения эта координационная сфера заключается в квадратные скобки. Три иона калия  $K^{3+}$  образуют внешнюю сферу комплекса.

В целом комплексное соединение электронейтрально. Комплексный ион обладает большей устойчивостью, при диссоциации в растворе существует самостоятельно. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется координационным числом (КЧ). В нашем примере КЧ  $Fe^{3+}$  равно 6. Составными частями комплексных соединений могут служить не только ионы, но и нейтральные молекулы. Например,  $Ni(CO)_4$  – тетракарбонил никеля, – также комплексное соединение, где лигандами являются нейтральные молекулы CO, никель – также нейтральный атом. Комплексные соединения на сегодня представляют обширную группу химических соединений. Их известно значительно больше, чем всех других неорганических соединений, они имеют исключительно большое значение в живой и неживой природе.

В качестве примера можно назвать гемоглобин, представляющий собой комплексное соединение железа, благодаря которому осуществляется перенос кислорода из легких к клеткам ткани; хлорофилл (комплексное соединение магния) – ответственный за фотосинтез в растениях.

Комплексные соединения находят широкое применение в промышленности как катализаторы в производстве кислот, в химической переработке нефти. К комплексным соединениям относятся многие кристал-

логидраты, например медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Четкой границы между комплексными и простыми соединениями провести нельзя. Комплексные соединения отличаются от всех других наличием (помимо обычной) особой связи, которая получила название координационной, отсюда и второе название этого класса соединений – координационные. Это дополнительный вид связи, благодаря которой возможно образование стабильных соединений из двух других, имеющих насыщенную в обычном смысле валентность. Примером может служить образование стабильного  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  при взаимодействии хлорида  $\text{Co}^{3+}$  и аммиака. Атом азота (электронная структура  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ) в молекуле имеет максимальную валентность по водороду, соответствующую использованию всех неспаренных электронов  $2p_x 2p_y 2p_z$  для образования пар с электронами водородных атомов. Если изобразить молекулу  $\text{NH}_3$ , обозначив электроны, принадлежащие атому азота крестиками, а электроны атомов водорода точками, то видно, что в молекуле аммиака остается неподеленная электронная пара, принадлежащая азоту, за счет которой возможно присоединение других ионов со свободными орбиталями, например  $\text{H}^+$ , в результате чего возникает дополнительная связь. В данном случае атом азота представляет на связь пару электронов и является донором электронов, а ион водорода – акцептором. Поэтому говорят, что в комплексных соединениях атомы или ионы связаны между собой ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму.

*Координационная теория Вернера.* Несмотря на то, что комплексные соединения были известны уже более двух столетий назад, понять причину их образования представилось возможным благодаря исследованиям швейцарского ученого А. Вернера, предложившего в 1893 году свою теорию, которая вошла в химию как координационная теория Вернера. Рассматривая строения комплекса железа  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , мы практически уже выше познакомились с основными положениями этой теории, которые можно сформулировать следующим образом.

1. Комплексные соединения имеют «центральное» строение. Атомы элементов могут проявлять два типа валентности – главную и побочную.

Главная валентность отвечает обычной валентности элемента, проявляемой в результате взаимодействия отдельных атомов или радикалов. За счет главной валентности образуются соединения первого порядка, например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CdSO}_4$ . Валентности атомов при этом насыщаются не полностью.

Побочная валентность – это дополнительная валентность, за счет которой возможно взаимное сочетание отдельных молекул, радикалов,

частиц, способных к самостоятельному существованию, приводящее к образованию соединений высшего порядка.

2. Атомы каждого элемента стремятся насытить как главную, так и побочную валентность.

3. Каждый атом стремится окружить себя другими атомами или атомными группами, получившими название «лиганды», или «адденды». Это явление Вернер назвал координацией, а число групп, связанных непосредственно с центральным атомом, – координационным числом. При этом несущественно, присоединены соответствующие лиганды главной или побочной валентности. Следовательно, атомы имеют другие дополнительные силы сродства, природа которых Вернеру была неясна.

Исходя из этих соображений, комплексное соединение кобальта с аммиаком  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  имеет следующие формулы:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ . Для  $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  можно получить следующий ряд соединений:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ .

Такое строение подтверждается физико-химическими свойствами этих соединений, а также реакциями с нитратом серебра. В первом случае соль взаимодействует с  $\text{AgNO}_3$  немедленно, и ион серебра осаждает все ионы хлора, во втором – лишь два иона хлора из трех, в третьем – один, а в четвертом хлор не осаждается.

Следовательно, характер связи хлора в молекуле комплекса неодинаков и способность к диссоциации различна. В четвертом случае соединение практически не диссоциирует и является неэлектролитным. Координационная теория Вернера вполне объясняет строение комплексных соединений  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  и  $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  и поведение их в растворе.

Природа центрального иона (электронная конфигурация, размер и степень окисления) определяет многие свойства комплексного соединения, в том числе окраску, термическую устойчивость, магнитные и другие свойства. Комплексообразователем могут быть как непреходные, так и переходные металлы, последние значительно чаще. Поэтому химию комплексных соединений часто отождествляют с химией переходных элементов.

Типы комплексных соединений весьма различны. Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть вещества, не диссоциированные на ионы, то есть неэлектролиты.

К кислотам можно отнести, например:  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ;  
основания –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2$ ;  
соли –  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ;



неэлектролиты –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

В качестве лигандов могут выступать различные электроположительные, электроотрицательные и электронейтральные частицы (табл. 5.1).

Таблица 5.1

*Наиболее распространенные лиганды*

Нейтральные молекулы	$\text{CO}$ – карбонил $\text{NH}_3$ – амин $\text{H}_2\text{O}$ – акво $\text{NO}$ – нитрозил
Положительные ионы	$\text{NH}_2\text{NH}_3^+$ – гидразиниум
Отрицательные ионы	$\text{O}_2^-$ – оксо $\text{O}_2^{2-}$ – пероксо $\text{OH}^-$ – гидроксо $\text{H}^-$ – гидридо, или гидро $\text{F}^-$ – фторо $\text{Cl}^-$ – хлоро $\text{NO}_2^-$ – нитро $\text{CN}^-$ – циано

Некоторые лиганды содержат в своих молекулах несколько групп, которыми они могут присоединяться к комплексообразователю. Такие лиганды занимают не одно место, а число мест, равное числу групп, и называются полидентантными. Например,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  имеет две группы  $\text{NH}_2$ , которые в комплексе займут два места. Координационная емкость или дентантность этого лиганда равна двум.

*Номенклатура комплексных соединений.* Основы номенклатуры были разработаны Вернером. В 1960 г. Международный союз по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) опубликовал новую номенклатуру по координационной химии, по сути, незначительно отличающуюся от номенклатуры Вернера. Основное отличие состоит в замене окончаний и суффиксов, показывающих степень окисления, римскими цифрами в скобках (Вернер предлагал обозначать степени окисления центрального иона специальными суффиксами, что является не совсем удобным). Например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – хлорид гексааминокобальта (III);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  – триаминотрихлорокобальт (III).

Сегодня номенклатура комплексных соединений включает в себя ряд правил.

1. В названии лигандов–анионов содержится суффикс о- (хлоро-, родано-). Название нейтральных лигандов суффикса не имеют, особые названия имеют лиганды  $\text{H}_2\text{O}$  (аква),  $\text{NH}_3$  (амин).

2. Число координированных лигандов каждого рода указывают греческими приставками моно-, ди-, три- и т. д. Если лиганд сложного строения, то его название заключается в скобки и употребляют названия другого типа (бис-, трис-, тетракис- и т. д.). Мостиковые лиганды перечисляются после всех лигандов, перед их названием ставится буква  $\mu$ . Мостиковая группа  $\text{OH}^-$  называется ол-группой.

3. Название анионных комплексов оканчивается на -ат. Например,  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксоцинкат (II) калия.

4. В названиях комплексных соединений сначала указывают анион, а затем катион. В названии комплексной частицы сначала в алфавитном порядке перечисляются лиганды независимо от их заряда, а затем указывается комплексообразователь. Греческие приставки перед лигандами не влияют на установление их алфавитного порядка перечисления. Записывают формулу комплексного иона в обратном порядке, где первым указывается металл-комплексообразователь, и выделяют комплексную частицу квадратными скобками.

5. Степени окисления центрального атома обозначают римской цифрой в круглых скобках.

6. У нейтральных комплексов комплексообразователь называется в именительном падеже без указания его степени окисления.

С учетом этих правил назовем некоторые комплексы.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$  – сульфат пентаамминохлорокобальта (III);  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (III) калия и т. д.

*Классификация комплексных соединений.* В связи с многообразием комплексных соединений классификация их затруднена. Вначале были склонны делить их на две группы:

1. Вернеровские комплексы.

2. Карбонилы металлов и металлоорганические соединения, где лигандами являются молекулы, ионы органических соединений и существует связь  $\text{Me} - \text{C}$ , в значительной мере ковалентная.

Соединения первой группы имеют солеобразный характер с преобладанием ионной структуры. Наиболее распространенной является классификация по типу лигандов.

- Комплексы, содержащие молекулярные монодентантные лиганды.

1. Аквакомплексы, или гидраты, типа  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (лиганды – нейтральные молекулы воды).

2. Аммиакаты типа  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  (лиганды – молекулы аммиака).

3. Карбонилы металлов типа  $[\text{Co}(\text{CO})_6]$ ,  $(\text{CO})_4\text{Me}_2(\text{CO})_{10}$  (лиганды – молекулы CO).

4. Полигалогениды типа  $\text{Me}[\text{I}(\text{F}_2)]$  (комплексобразователь – галоген, а лиганды – молекулы галогенов). Например,  $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]$ ,  $\text{K}[\text{I}(\text{Cl}_2)]$ .

- Комплексные соединения, содержащие ионные лиганды.

1. Ацидокомплексы типа  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$  (лиганды – кислотные остатки кислородосодержащих или бескислородных кислот).

2. Гидроксосоли типа  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{OH})_6]$  (лиганды – гидроксильные группы).

- Циклические комплексные соединения, содержащие полидентантные лиганды.

1. Циклические соединения – такие комплексные соединения, во внутренней сфере молекул которых имеются циклы. Образуют их полидентантные лиганды, то есть молекулы или ионы, которые занимают два и более координационных места. Например, оксолат-ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , этилендиамин  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ .

2. Внутрикислотные соединения, к ним относят важнейшие природные комплексы – гемоглобин и хлорофилл. Структура их ядер одинакова, только в гемоглобине  $\text{Me—Fe}^{2+}$ , а в хлорофилле  $\text{Me—Mg}^{2+}$ .

- Многоядерные комплексы с лигандами, содержащими несколько неподеленных пар.

1. Поликислоты и их производные. Различают изополикислоты – продукты взаимодействия кислоты с ее же ангидридом. Например,  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3 = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – двухромовая кислота.

2. Гетерополикислоты. Рассматриваются как продукты замещения шести атомов кислорода, координированных вокруг атома комплексобразователя, ионами типа  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ , например  $\text{Ag}[\text{Sb}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

*Изомерия комплексных соединений.* Для комплексных соединений характерно явление изомерии. Изучение этого явления позволило впервые установить их пространственное строение. Рассмотрим кратко основные типы изомерии комплексных соединений.

1. Сольватная, в частности, гидратная изомерия характерна для веществ, имеющих одинаковый состав, но различающихся функциями (характеру связи) молекул воды, входящих в состав соединений. Например,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  гексааквахром (III) хлорид может иметь следующие структуры:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , доказать которые нетрудно реакцией с нитратом серебра.

2. Ионизационная изомерия (метамерия) связана с различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами ком-

плексного соединения. Например, метамеры  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ .

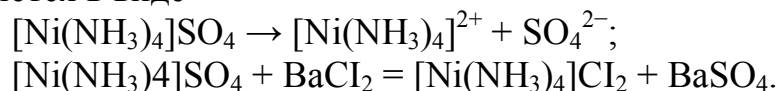
3. Координационная изомерия присуща тем комплексным соединениям, в которых как катион, так и анион являются комплексными, то есть имеется два атома комплексообразователя. Например,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_4)_3]$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{S}_2\text{O}_4)_3]$ , происходит обмен заместителями.

4. Геометрическая, или пространственная, изомерия связана с различным пространственным расположением лигандов вокруг комплексообразователя.

5. Оптическая изомерия (или зеркальная) наблюдается для веществ с одинаковой относительной молекулярной массой, молекулы которых не имеют центра и плоскости симметрии.

## **5.2. Равновесие в растворах комплексных соединений**

При диссоциации в растворах и многих химических реакциях комплекс сохраняется в виде

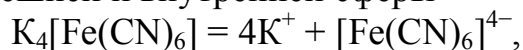


Обычно комплексные соединения в растворах диссоциируют на внешнюю и внутреннюю координационные сферы практически полностью по типу сильных электролитов (первичная диссоциация).

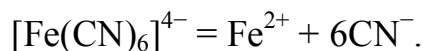
Комплексные соединения обладают различной прочностью внутренней координационной сферы. Наряду с соединениями, внутренняя сфера которых отличается значительной прочностью и для которых диссоциация ничтожно мала, существуют соединения с крайне непрочной внутренней сферой. Растворы этих соединений практически не содержат комплексных ионов, так как они полностью диссоциируют на свои составные части (двойные соли). Диссоциация внутренней координационной сферы носит название вторичной, является обратимым процессом и проходит по типу слабых электролитов. Момент наступления равновесия характеризуется константой равновесия, которая в случае комплексного иона носит название константы нестойкости ( $K_n$ ).

Напишем процессы диссоциации и выражение для константы нестойкости комплексной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Если комплексная соль гексацианоферрат (III) калия, являясь сильным электролитом, в водном растворе практически полностью диссоциирует на ионы внешней и внутренней сферы



то комплексный ион диссоциирует в незначительной степени на составляющие его частицы:



Константа равновесия этой реакции в данном случае является константой нестойкости ( $K_n$ ) комплекса

$$K_n = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}.$$

Значения констант нестойкости различных комплексных ионов колеблются в широких пределах и могут служить мерой устойчивости комплекса. Чем меньше значение  $K_n$ , тем более прочен данный комплекс.

Сравним, например, константы нестойкости и устойчивость ряда комплексов серебра  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$  и  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Для них  $K_n$   $1,3 \cdot 10^{-3}$ ;  $5,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-14}$  и  $8,0 \cdot 10^{-21}$ , соответственно. Следовательно, можно прийти к выводу, что наименее устойчивым из этих ионов является первый, а наиболее устойчивым – последний. Очевидно также, что при одной и той же молярной концентрации комплексного соединения концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  будет больше в растворе первого соединения и меньше в растворе последнего.

### 5.3. Химическая связь в комплексных соединениях

Созданная Вернером координационная теория комплексных соединений базировалась на представлении о главной и побочной валентностях, или на координационной связи, природу которой Вернер так и не смог определить, так как в то время не было известно электронное строение атома.

В настоящее время природу координационной связи можно описать тремя методами: методом валентных связей, методом молекулярных орбиталей (их мы уже рассматривали ранее) и теорией кристаллического поля.

*Метод валентных связей.* Пространственная структура комплексных частиц может быть объяснена с позиций метода (ВС). Согласно этому методу связь между центральным атомом и лигандами образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия: лиганд – донор, а центральный атом – акцептор электронной пары. Ковалентная  $\sigma$ -связь образуется в результате перекрывания вакантной орбитали центрального атома или иона комплексообразователя с заполненными, т. е. содержащими неподеленные пары электронов, орбиталями лигандов. Максимально возможное число  $\sigma$ -связей определяет координационное число комплексообразователя. Поскольку при одинаковых лигандах обра-

зующиеся  $\sigma$ -связи равноценны, то образование комплексной частицы сопровождается гибридизацией акцепторных орбиталей комплексообразователя. Критерием для определения типа гибридизации могут служить опытные данные о магнитных свойствах образующихся комплексов.

*Теория кристаллического поля для комплексов (ТКП).* В этой теории рассчитывается электростатическое взаимодействие d-электронов центрального атома с лигандами, которые рассматриваются как точечные отрицательные заряды. Электроны центрального атома и лиганды, естественно, отталкиваются, таким образом, в ТКП учитывается дополнительное, отталкивающее (разрыхляющее) взаимодействие в отличие от ТВС, где рассматривается только связывание. Основное, связывающее взаимодействие, в ТКП рассчитывают как чисто электростатическое, что не дает хороших результатов и поэтому обычно не используется.

При наличии ионных лигандов, например  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SCN}^-$ , электростатическое взаимодействие осуществляется между положительным зарядом на металлическом центре и отрицательным зарядом на каждом лиганде. Если же лигандами являются нейтральные молекулы, например  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NH}_3$ , отрицательные концы этих полярных молекул, где находятся неподеленные электронные пары, оказываются направленными в сторону металлического центра. Однако в то же время лиганды отталкиваются друг от друга, поскольку они несут одинаковые заряды, или поскольку отрицательные концы молекулярных диполей направлены к одному и тому же центру.

Хотя способность образовывать комплексы присуща ионам всех металлов, наиболее многочисленные и интересные комплексы образуют переходные (d) элементы. Уже давно стало понятно, что магнитные свойства и окраска комплексов переходных металлов связана с наличием d-электронов на атомных орбиталях металла. Пять d-орбиталей по-разному располагаются в пространстве относительно атомного ядра. Орбиталь  $dz^2$  сконцентрирована вдоль оси Z, орбиталь  $dx^2-y^2$  – вдоль осей X и Y (обозначим эти орбитали  $dy$ ), тогда как орбитали  $dx_y$ ,  $dx_z$  и  $dy_z$  расположены по биссектрисам между осями (рис. 5.1).

В свободном атоме или ионе все пять d-орбиталей одного и того же уровня имеют одинаковую энергию, то есть они пятикратно вырождены. Если этот ион (атом) поместить в центре сферы, то на все пять d-орбиталей будет действовать одинаковая сила отталкивания. В результате отталкивание между этой сферой и d-электронами приведет к возбуждению d-уровня, однако вырождение не снимается. Если же ион (атом) попадает в создаваемое лигандами менее симметричное поле

(рис. 5.1), то энергия d-электронов будет возрастать тем значительнее, чем ближе к лиганду расположено соответствующее электронное облако.

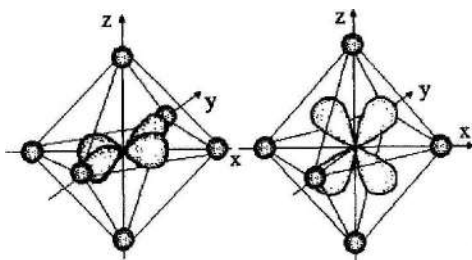
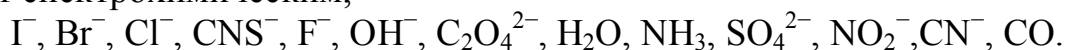


Рис. 5.1. Орбитали  $dx^2-y^2$  (а) и  $dxz$  (б) в октаэдрическом поле лигандов

Важное значение в ТКП имеет расстояние между d-АО, которое образуется в результате взаимодействия их с лигандами и которое носит название параметр расщепления ( $\Delta$ ). С его помощью можно оценить выигрыш в энергии относительно сферического поля в комплексе с определенной геометрией. Параметр расщепления зависит от силы поля лигандов и заряда центрального иона – он возрастает с ростом этих характеристик. По силе поля лиганды располагают в ряд, который называют спектрохимическим, –

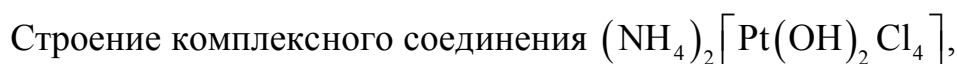


Для катионов металлов первого переходного ряда (от Sc до Zn) от  $\text{I}^-$  до  $\text{H}_2\text{O}$  расположены лиганды слабого поля, а от  $\text{NH}_3$  и далее – сильного поля.

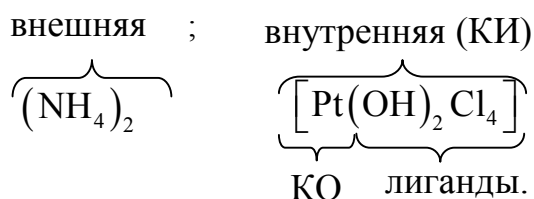
Сила поля лигандов влияет на размещение электронов на d-орбиталях: лиганды сильного поля делают расщепление настолько большим, что электроны в первую очередь занимают нижние АО, спариваясь на них, и лишь после этого – верхние. Лиганды слабого поля дают небольшое расщепление ( $\Delta_p$ ), и электроны располагаются на d-АО так же, как в свободном ионе.

**Пример 1.** Напишите формулу тетрахлоридгидроксоплатинат (IV) аммония, укажите комплексобразователь (КО), внешнюю и внутреннюю сферы (комплексный ион – КИ) и лиганды соединения, определите заряд и координационное число комплексобразователя.

Решение.



с ф е р ы:

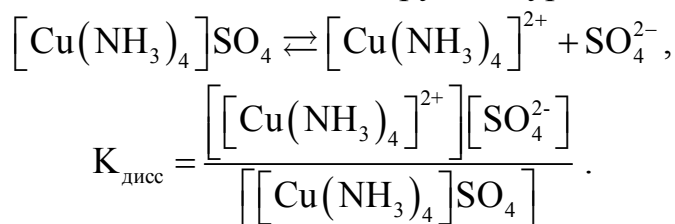


Координационным числом (КЧ) комплексообразователя называется число его  $\sigma$ -связей с лигандами. Лиганды, представляющие ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$ , являются монодентантными, т. е. образуют по одной  $\sigma$ -связи с КО, поэтому координационное число  $\text{КЧ} = 6$ . Общий заряд внешней среды, состоящей из двух катионов  $\text{NH}_4^+$ , составляет  $(2+)$ . Отсюда следует, что заряд комплексного аниона равен  $(2-)$ . Степень окисления КО обозначим через  $x$ , тогда получаем уравнение  $-2 = x + 6(-1)$ ,  $x = 6 - 2 = 4$ , т. е. комплексообразователем является  $\text{Pt}^{4+}$ .

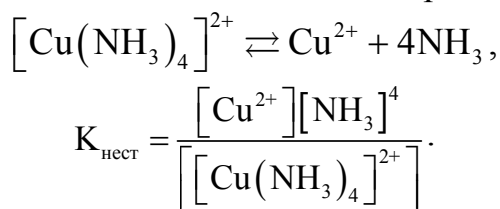
**Пример 2.** Напишите уравнение и константу диссоциации сульфата тетраамин меди (II), полную диссоциацию и константу нестойкости его комплексного иона.

Решение.

Комплексное соединение диссоциирует по уравнению



Полная диссоциация комплексного иона происходит так:



**Пример 3.** Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексном ионе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и укажите тип гибридизации орбиталей комплексообразователя. Обладает ли комплекс магнитными свойствами?

Решение.

Железо в ПСЭ имеет порядковый номер 26, его электронная формула  $3d^6 4s^2$ , комплексообразователем является  $\text{Fe}^{2+}$ . Его электронная конфигурация  $\text{Fe}^{2+}: 3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$ . Монодентантные лиганды  $\text{CN}^-$  создают сильное поле и образуют шесть  $\sigma$ -связей, предоставляя неподеленные пары электронов атома углерода на свободные атомные орбитали центрального иона  $\text{Fe}^{2+}$ . При этом кристаллическое поле шести лигандов возбуждает  $d$ -электроны комплексообразователя. Происходит снятие вырождения  $d$ -АО комплексообразователя, и образуется высо-



коспиновый дублет  $d_y$ -АО и низкоспиновый триплет  $d_e$ -орбиталей (рис. 5.2).

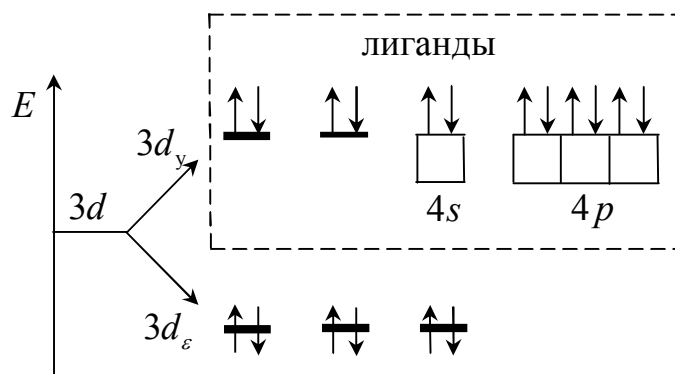


Рис. 5.2. Энергетическая диаграмма

**Пример 4.** Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексном ионе  $[\text{CrF}_4]^-$  и укажите тип гибридизации.

Решение.

Хром в ПСЭ имеет порядковый номер 24, его электронная формула  $3d^4 4s^2$ , электронная формула комплексообразователя  $\text{Cr}^{3+}$ :  $3d^3 4s^0 4p^0 4d^0$ . Лиганды  $\text{F}^-$  – монодентантные, образуют четыре  $\sigma$ -связи, являются слабыми лигандами, создают тетраэдрическое поле с малым расщеплением энергии d-подуровня, расщепление d-подуровня комплексообразователя в тетраэдрическом поле осуществляется в обратном порядке по отношению к октаэдрическому ( $d_y$ -орбитали расположены ниже, чем  $d_e$ -орбитали).

При малом расщеплении d-подуровня энергия взаимного отталкивания двух спаренных электронов оказывается более высокой, чем энергия расщепления, поэтому заполнение электронами d-подуровня происходит как заполнение единого нерасщепленного d-подуровня. По правилу Хунда весь подуровень должен сначала заполниться одиночными неспаренными электронами, а лишь потом орбитали заполняются вторыми электронами с противоположными спинами. Поэтому все три электрона d-орбиталей  $\text{Cr}^{3+}$  располагаются по одному: два – на нижних  $d_e$ -орбиталях и один – на верхних  $d_y$ -орбиталях. Свободные две 3d-, одна 4s- и одна 4p-атомные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании связи с лигандами по донорно-акцепторному механизму, принимая на свои свободные орбитали неподеленные пары электронов-лигандов. Происходит  $d^2sp$ -гибридизация АО и образуется комплекс тетраэдрической конфигурации. Все три d-электрона КО не

спарены, комплекс высокоспиновый, парамагнетик (обладает магнитными свойствами) (рис. 5.3).

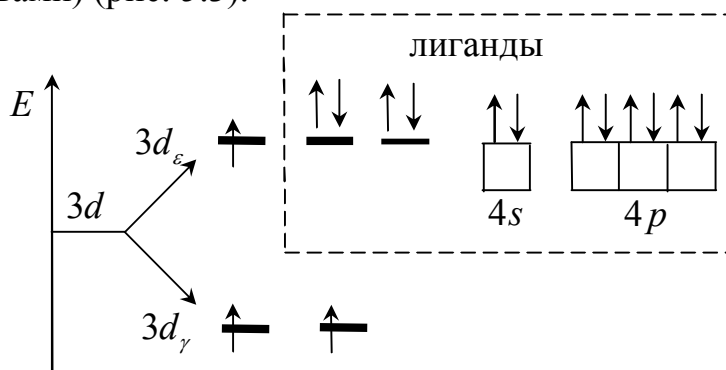


Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма

### Итак, выделим основные моменты

1. Комплексными, или координационными, соединениями называются соединения, полученные путем сочетания отдельных, способных к самостоятельному существованию простых соединений, ионов, молекул.

2. В молекулах комплексных соединений всегда можно выделить центральный атом или ион, получивший название комплексообразователя, вокруг которого сгруппированы, или координированы, другие ионы или молекулярные группы – лиганды.

3. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется координационным числом (КЧ).

4. Природа центрального иона (электронная конфигурация, размер и степень окисления) определяет многие свойства комплексного соединения, в том числе окраску, термическую устойчивость, магнитные и другие свойства. Комплексообразователем могут быть как непреходные, так и переходные металлы, последние значительно чаще.

5. Для комплексных соединений характерно явление изомерии.

6. При диссоциации в растворах и многих химических реакциях комплекс сохраняется.

7. Константа равновесия диссоциации комплексного иона является константой нестойкости (Кн) комплекса.

8. В настоящее время природу координационной связи можно описать тремя методами: методом валентных связей, методом молекулярных орбиталей и теорией кристаллического поля.

9. По силе лиганды располагают в спектрохимический ряд:  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ .

### Задания для самостоятельной работы

1. Определите, чему равен заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Напишите уравнения диссоциации соединений в водных растворах.

2. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины:  $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Координационное число платины (IV) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

3. Составьте координационные соединения следующих комплексных соединений кобальта (III):  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ;  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ;  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Координационное число кобальта равно шести. Напишите уравнения диссоциации соединений в водных растворах.

4. Из сочетаний частиц  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{K}^+$  можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ . Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнение диссоциации одного из них в водном растворе и выражение для константы нестойкости.

5. Определите, чему равен заряд комплексных ионов  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , если комплексообразователями являются  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

6. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ;  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ;  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ . Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в этих ионах?

7. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ,  $4 \cdot 10^{-41}$ ,  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{CN}^-$  больше? Напишите выражение для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

8. При добавлении раствора KCN к раствору  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  образуется растворимое комплексное соединение  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ . Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции. Константа нестойкости какого иона  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  или  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  больше? Почему?

9. Определите, чему равен заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Напишите уравнения диссоциации соединений в водных растворах.

## МОДУЛЬ 6. РАСТВОРЫ

### Теоретическая часть

#### 6.1. Основные характеристики растворов и других дисперсных систем

В окружающем нас многообразии веществ очень немногие можно классифицировать как чистые: большинство веществ представляют собой смеси. Многие такие смеси образованы компонентами, равномерно распределенными по всему объему. Они являются гомогенными (однородными). Например, воздух, которым мы дышим, представляет собой гомогенную смесь нескольких газообразных веществ. Природная вода – водный раствор множества различных соединений. Многие биологические жидкости также являются растворами различных питательных веществ, солей и т. д. Существуют газовые, жидкие и твердые растворы; примеры растворов приведены в (табл.6.1). При этом, если все компоненты раствора до перемешивания находятся в одинаковой фазе, то растворителем называют тот компонент, который содержится в наибольшем количестве; остальные компоненты раствора называют растворенными веществами. Наиболее распространены жидкие растворы.

В данном разделе мы рассмотрим процесс растворения, факторы, определяющие, какое количество растворенного вещества может раствориться в заданном количестве растворителя, способы выражения количественного состава раствора, коллигативные свойства образующихся при этом растворов, свойства растворов электролитов, обменные реакции, происходящие в них, гидролиз солей и др.

Таблица 6.1

*Примеры растворов*

Тип раствора	Фазовое состояние		Примеры
	растворителя	растворенного вещества	
Газовый	Газ	Газ	Воздух
Жидкий	Жидкость	-	Кислород в воде
Жидкий	-	Жидкость	Спирт в воде
Жидкий	-	Твердое вещество	Соль в воде
Твердый	Твердое вещество	Газ	Водород в платине
Твердый	То же	Жидкость	Ртуть в серебре
Твердый	-	Твердое вещество	Серебро в золоте (определенные сплавы)

## 6.2. Термодинамика процесса растворения и растворимость

При образовании раствора одно вещество равномерно распределяется в другом. Все растворы, за исключением газовых, содержат вещества в конденсированных фазах. Отдельные частицы жидких и твердых веществ удерживаются вместе благодаря силам межмолекулярного притяжения. Межмолекулярные силы действуют также между частицами растворенного вещества и окружающего их растворителя. Поэтому, чтобы разобраться в природе растворов, нужно выяснить характер сил притяжения, действующих между частицами растворенного вещества и растворителя.

Как правило, образование растворов определяется следующим условием: силы притяжения между частицами растворенного вещества и растворителя сопоставимы по величине с силами притяжения между самими частицами растворенного вещества или между самими частицами растворителя. Например, ионное соединение  $\text{NaCl}$  легко растворяется в воде. Когда  $\text{NaCl}$  помещают в воду, молекулы воды ориентируются определенным образом на поверхности кристаллов  $\text{NaCl}$  (рис. 6.1). Положительный конец диполя молекулы воды поворачивается к ближайшему иону  $\text{Cl}^-$ , а отрицательный конец диполя молекулы воды поворачивается в сторону ближайшего иона  $\text{Na}^+$ . Ион-дипольные силы притяжения между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и молекулами воды достаточно велики, чтобы сдвинуть эти ионы из положений, занимаемых ими в кристалле. Отметим, что угловой ион  $\text{Na}^+$  удерживается в кристалле только тремя соседними ионами  $\text{Cl}^-$ .

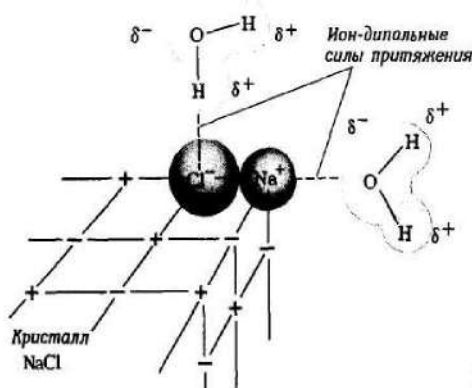


Рис. 6.1. Взаимодействие между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  кристалла  $\text{NaCl}$

В отличие от этого ион  $\text{Na}^+$ , расположенный на ребре кристалла, имеет четыре ближайших соседа  $\text{Cl}^-$ , а ион  $\text{Na}^+$ , находящийся внутри кристалла, окружен шестью соседними ионами  $\text{Cl}^-$ . Поэтому угловой

ион  $\text{Na}^+$  легче всего удаляется из кристалла. После удаления этого иона  $\text{Na}^+$  соседние с ним ионы  $\text{Cl}^-$  становятся угловыми и поэтому удаляются из кристалла легче, чем прежде.

Как только ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  удаляются из кристалла, их окружают молекулы воды (рис. 6.1). Такие взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя называются сольватацией. В том случае, когда растворителем служит вода, вместо сольватации используется термин гидратация.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ( $\Delta H_1 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ );

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ( $\Delta H_2 < 0$ ,  $\Delta S < 0$ );

с) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ( $\Delta H_3 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ( $Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение), причем  $\Delta H_3$  обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрасти или уменьшиться.

Например, растворение в воде нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) представляет собой эндотермическую реакцию ( $\Delta H = 26,4$  кДж/моль). Такие реакции используют для создания средств одноразового охлаждения, в частности для создания тех индивидуальных пакетов, которые применяются, например, с целью устранения травм на спортивных состязаниях. Твердый  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  помещают в пластиковый пакет с тонкими стенками, который, в свою очередь помещают внутрь толстостенного пакета, содержащего некоторое количество воды. Маленький пакет можно разорвать, надавливая на большой пакет,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  начинает растворяться в воде, температура при этом понижается, и пакет можно использовать как холодный компресс.

При растворении твердого вещества по мере возрастания концентрации его частиц в растворе повышается вероятность их столкновения с поверхностью этого твердого вещества в растворе. В результате таких столкновений частицы растворенного вещества могут вновь присоединиться к твердой фазе. Этот процесс, противоположный по направле-

нию растворения, называют кристаллизацией. Следовательно, если раствор соприкасается с не полностью растворившимся веществом, в растворе протекают два противоположных процесса. Раствор, находящийся в равновесии с полностью растворенным веществом, называют насыщенным. При добавлении в насыщенный раствор дополнительного количества растворяемого вещества его дальнейшего растворения уже не происходит.

*Количество растворяемого вещества, необходимое для получения насыщенного раствора в заданном количестве растворителя, определяет растворимость этого вещества.* Растворимость NaCl в воде при 0 °C равна 35,7 г в 100 мл воды. Это максимальное количество NaCl, которое может раствориться в воде с образованием устойчивого равновесного раствора при указанной температуре. Если в растворитель помещено меньшее, чем указанное равновесное, количество растворяемого вещества, получается ненасыщенный раствор. В некоторых случаях удается получить растворы, содержащие такое количество растворенного вещества, которое превышает его равновесное количество. Такие растворы, называемые пересыщенными, неустойчивы, и в определенных условиях растворенное вещество кристаллизуется из них до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор. Ацетат натрия  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  очень легко образует перенасыщенные растворы. Растворимость этого вещества при 0 °C равна 119 г в 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . С повышением температуры она увеличивается. Если горячий раствор, содержащий более 119 г  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  в 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , медленно охлаждать до 0 °C, избыток растворенного вещества остается в растворе, и в результате получается пересыщенный раствор. Помещая в него небольшой кристалл  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , мы создаем поверхность, на которой начинается кристаллизация, продолжающаяся до тех пор, пока концентрация растворенного вещества не понизится до уровня, соответствующего насыщенному раствору.

Растворение кристаллических веществ, идущее с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$  – затраты энергии на разрыв химических связей) обычно сопровождается ростом энтропии ( $\Delta S > 0$  – увеличение числа частиц). Согласно уравнению Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. Однако растворимость некоторых солей, например  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , снижается с увеличением температуры, так как  $\Delta S < 0$  при образовании гидратов.

Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ), поэтому, согласно уравнению Гиббса, самопроизвольному течению процесса в воде способствуют низкие температуры. Например, уменьшение растворимости кислорода в воде

с повышением температуры – один из нежелательных эффектов, называемых «тепловым загрязнением» озер и ручьев. Этот эффект имеет особо серьезное значение для глубоких озер. Плотность теплой воды меньше плотности холодной, поэтому теплая вода остается на поверхности и не перемешивается с холодной. Это затрудняет растворение кислорода в глубоких слоях воды и таким образом оказывает губительное влияние на все формы жизни в воде.

Растворимость газов в жидкостях увеличивается с повышением давления. Растворимость жидкостей в жидкостях обычно увеличивается с повышением температуры и почти не зависит от давления.

На растворимость оказывает влияние природа растворителя. Наибольшая растворимость достигается тогда, когда «подобное растворяется в подобном» – закон установлен еще алхимиками. Так, например, неполярные или малополярные соединения хорошо растворяются в неполярных или малополярных растворителях и менее растворимы в высокополярных растворителях.

### 6.3. Способы выражения концентрации раствора

Концентрацию раствора можно охарактеризовать качественно или количественно. Для качественного описания концентрации используются такие понятия, как разбавленный и концентрированный раствор.

О растворе с относительно низкой концентрацией растворенного вещества принято говорить как о разбавленном, а о растворе с относительно высокой концентрацией – как о концентрированном.

В химии используется несколько различных способов количественного выражения состава раствора. **Молярность** ( $C_M$ ) – это число молей вещества, растворенного в литре раствора.

$$C_M \text{ (молярность)} = \frac{\text{число молей растворенного вещества}}{\text{объем раствора (л)}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра (л)}}} \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Массовая доля растворенного вещества } (\omega) &= \\ &= \frac{\text{масса компонента в растворе}}{\text{суммарная масса раствора}} \cdot 100 \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%. \end{aligned}$$

Массовая доля растворенного вещества – это масса растворенного вещества в 100 г раствора.

**Пример 1.** Приготовлен раствор, содержащий 6,9 г  $\text{NaHCO}_3$  в 100 г воды. Какова процентная концентрация растворенного вещества в этом растворе?

Решение.

Процентная концентрация растворенного вещества



$$(W) = \frac{m(\text{растворенного вещества})}{m(\text{масса раствора})} \cdot 100\% = \frac{6,9 \text{ г}}{6,9 \text{ г} + 100 \text{ г}} \cdot 100 = 6,5\%.$$

Отметим, что масса раствора – это сумма масс растворителя и растворенного вещества. Процентная концентрация растворителя в этом растворе равна  $(100 - 6,5) \% = 93,5 \%$

**Пример 2.** Сколько моль кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  следует растворить в 1 кг воды, чтобы получить 4 %-ный раствор чистой соли?

Решение.

Найдем, сколько граммов чистой соли надо растворить в 1 кг воды для получения 4 %-ного раствора:

4 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -----96 г воды;

X г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -----1000 г.

Отсюда  $X = 41,7 \text{ г } \text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Рассчитаем массу кристаллогидрата, в которой содержится 41,7 г безводной соли.

В 1 моль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  т. е. в 178 г содержится 1 моль, т. е. 142 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

$$X = 52 \text{ г, что составляет } n = \frac{m}{M} = \frac{52}{178} = 0,3 \text{ моль } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

**Мольная доля компонента (X)** раствора определяется уравнением

$$X (\text{мольная доля}) = \frac{n (\text{число молей компонента})}{\sum n_{\text{компонентов р-ра}} (\text{суммарное число молей всех компонентов})}. \quad (6.3)$$

**Пример 3.** Вычислите мольную долю HCl в растворе соляной кислоты, содержащем 36 % HCl по массе.

Решение.

Допустим, что имеется 100 г раствора (если исходить из какого-то другого количества раствора, то конечный результат будет тем же; это легко проверить, но расчет усложнится). Тогда в растворе должно содержаться 36 г HCl и 64 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$\text{Число молей HCl} = 36 \text{ г HCl} \cdot \frac{1 \text{ моль HCl}}{36,5 \text{ г HCl}} = 0,99 \text{ моль HCl}.$$

$$\text{Число молей H}_2\text{O} = 64 \text{ г H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ моль H}_2\text{O}}{18 \text{ г H}_2\text{O}} = 3,6 \text{ моля H}_2\text{O}.$$

$$\begin{aligned} X_{\text{HCl}} &= \frac{\text{число молей HCl}}{\text{число молей H}_2\text{O} + \text{число молей HCl}} = \\ &= \frac{0,99}{3,6 + 0,99} = \frac{0,99}{4,6} = 0,22. \end{aligned}$$

**Моляльная концентрация**, или моляльность раствора (обозначается  $C_{\text{мл}}$ ), определяется как число молей растворенного вещества в килограмме растворителя, а размерность этой концентрации обозначается моль/кг.

$$C_{\text{мл}} (\text{моляльность}) = \frac{\text{число молей растворенного вещества}}{\text{масса растворителя (кг)}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля(г)}} \cdot 1000}. \quad (6.4)$$

Следует обратить внимание на различие между молярностью и моляльностью: при определении моляльности используется масса растворителя, при определении молярности объем раствора. В растворе, моляльность которого равна 1,50, т. е. в 1,50 мл раствора содержится 1,50 моля растворенного вещества на каждый килограмм растворителя. (Если растворителем служит вода, моляльность и молярность разбавленного раствора численно почти совпадают, потому что 1 кг растворителя представляет собой почти то же самое, что и 1 кг раствора, а объем 1 кг водного раствора приблизительно равен 1 л.)

**Пример 4.** Раствор какой моляльности получается при растворении 5,0 г толуола ( $C_7H_8$ ) в 225 г бензола ( $C_6H_6$ )?

Решение.

$$C_{\text{мл}} (\text{моляльность}) = \frac{n (\text{число молей } C_7H_8)}{m (\text{число килограммов } C_6H_6)} =$$

$$= \frac{5,0 \text{ г } C_7H_8}{225 \text{ г } C_6H_6} \underbrace{\frac{1 \text{ моль } C_7H_8}{92,0 \text{ г } C_7H_8}}_{\substack{\text{перевод} \\ \text{числа} \\ \text{граммов } C_7H_8 \\ \text{в моли}}} \underbrace{\frac{1000 \text{ г } C_6H_6}{1 \text{ кг } C_6H_6}}_{\substack{\text{перевод} \\ \text{числа} \\ \text{граммов } C_6H_6 \\ \text{в килограммы}}} = 0,24 \text{ мл.}$$

В большинстве случаев при выполнении обычных лабораторных работ удобнее всего пользоваться молярной концентрацией (молярностью). Однако иногда приходится прибегать к другим способам выражения концентрации, и поэтому их тоже нужно знать. В примере 4 на конкретном примере показано, как связаны между собой различные способы выражения концентрации.

**Пример 5.** Исходя из того, что плотность раствора, содержащего 5,0 г толуола и 225 г бензола, равна 0,876 г/мл, вычислите концентрацию этого раствора, выразив ее как: а) молярную концентрацию, б) мольную долю растворенного вещества и в) процентную концентрацию растворенного вещества.

Решение.

Суммарная масса раствора равна массе растворителя плюс масса растворенного вещества: масса раствора = 5,0 г + 225 г = 230 г.

Зная массу раствора и его плотность, можно вычислить объем раствора:

$$V (\text{раствора}) = 230 \text{ г} \frac{1 \text{ мл}}{0,876 \text{ г}} = 263 \text{ мл}.$$

Плотность раствора нужна для того, чтобы связать между собой его молярность и моляльность, поскольку первая выражается через объем, а вторая – через массу. Кроме того, чтобы вычислить молярность и моляльность раствора, необходимо знать число молей растворенного в нем вещества, которое представлено выражением

$$n (\text{число молей } C_7H_8) = 5,0 \text{ г } C_7H_8 \frac{1 \text{ моль } C_7H_8}{92,0 \text{ г } C_7H_8} = 0,054 \text{ моля}.$$

Молярность раствора ( $C_{\text{мл}}$ ) равна числу молей вещества, растворенного в одном литре раствора,

$$\begin{aligned} \text{молярность} &= \frac{\text{число молей } C_7H_8}{\text{число литров раствора}} = \\ &= \frac{0,054 \text{ моля } C_7H_8}{263 \text{ мл раствора}} \frac{1000 \text{ мл раствора}}{1 \text{ л раствора}} = 0,21 \text{ М}. \end{aligned}$$

Сравните полученную величину с моляльностью того же раствора, вычисленной в примере 3.

Молярная доля растворенного вещества выражается как

$$X_{C_7H_8} = \frac{\text{число молей } C_7H_8}{\text{число молей } C_7H_8 + \text{число молей } C_6H_6}.$$

$$\text{Число молей } C_6H_6 = 225 \text{ г } C_6H_6 \frac{1 \text{ моль } C_6H_6}{78,0 \text{ г } C_6H_6} = 2,88 \text{ моля}.$$

$$X_{C_7H_8} = \frac{0,054 \text{ моля}}{0,054 \text{ моля} + 2,88 \text{ моля}} = \frac{0,054}{2,93} = 0,018.$$

Процентная концентрация растворенного вещества вычисляется следующим образом:

$$\omega(C_7H_8) = \frac{5,0 \text{ г } C_7H_8}{5,0 \text{ г } C_7H_8 + 225 \text{ г } C_6H_6} \times 100\% = \frac{5,0 \text{ г}}{230 \text{ г}} \times 100 = 2,2\%.$$

**Нормальная концентрация**, или **нормальность** раствора (обозначается  $C_n$ ), определяется числом **эквивалентов** вещества, растворенного в одном литре раствора. Эквивалент определяется в соответствии с типом рассматриваемой реакции. Для кислотно-основных реакций

эквивалент кислоты представляет собой такое количество этой кислоты, присутствие которого в растворе повышает в нем количество ионов  $H^+$  на 1 моль; эквивалентом основания является такое его количество, которое вступает в реакцию с 1 молем ионов  $H^+$ . В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентом считается такое количество вещества, которое либо присоединяет, либо отдает 1 моль электронов. В табл. 6.2 указаны массы эквивалента различных веществ.

Титр (Т) – масса растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл)

$$T = \frac{m}{V}; \quad T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}. \quad (6.6)$$

Зная нормальность раствора, титр можно рассчитать по формуле

$$T = \frac{C_n \cdot M_{\text{экв}}}{1000}. \quad (6.7)$$

Эквивалент всегда определяется таким образом, чтобы выполнялось следующее условие: 1 эквивалент реагента А должен полностью реагировать с 1 эквивалентом реагента В. Например, в окислительно-восстановительной реакции 31,6 г  $KMnO_4$  стехиометрически эквивалентны 67,0 г  $Na_2C_2O_4$  (см. табл. 6.2). Точно так же в кислотно-основной реакции 49,0 г  $H_2SO_4$  стехиометрически эквивалентны 26,0 г  $Al(OH)_3$ .

Если  $Mn^{7+}$  ( $KMnO_4$ ) восстанавливается до  $Mn^{2+}$  и в результате приобретает пять электронов, то 1 моль  $KMnO_4 = 5$  эквивалентам  $KMnO_4$ .

Следовательно, если 1 моль  $KMnO_4$  растворить в таком количестве воды, чтобы получился 1 л раствора, то концентрацию этого раствора можно выразить как 1М либо 5н. Нормальная концентрация раствора всегда представляет собой целое число, кратное молярной концентрации раствора. В окислительно-восстановительных реакциях целочисленный коэффициент пропорциональности между молярностью и нормальностью раствора равен числу электронов, присоединяемых или теряемых одной формульной единицей вещества. В кислотно-основных реакциях этот целочисленный множитель равен числу ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , которые создаются одной формульной единицей вещества.

**Пример 6.** Какова молярная и нормальная концентрация раствора  $H_2SO_4$ , приготовленного растворением 5,00 г  $H_2SO_4$  в таком количестве воды, чтобы получилось 200 мл раствора? Предполагается, что  $H_2SO_4$  используется в качестве кислоты, образующей ион  $SO_4^{2-}$  (табл. 6.2).

Решение.

Молекулярная масса  $H_2SO_4$  равна 98,0 а.е.м. Молярная концентрация раствора определяется следующим образом:

$$C_M(\text{молярность}) = \frac{5,00 \text{ г } H_2SO_4}{200 \text{ мл раствора}} \cdot \frac{1000 \text{ мл раствора}}{1 \text{ л раствора}} \times \frac{1 \text{ моль } H_2SO_4}{98,0 \text{ г } H_2SO_4} =$$

$$= 0,255 \frac{\text{число молей } H_2SO_4}{\text{число литров раствора}} = 0,255 \text{ М.}$$

Поскольку одна молекула  $H_2SO_4$  дает два иона водорода, в одном моле этой кислоты содержится 2 химических эквивалента, и поэтому нормальность раствора вдвое превышает его молярность, т. е. равна 0,510 н.

$$C_N(\text{нормальность}) = \frac{5,00 \text{ г } H_2SO_4}{200 \text{ мл раствора}} \cdot \frac{1000 \text{ мл раствора}}{1 \text{ л раствора}} \times$$

$$\times \frac{2 \text{ эквивалента } H_2SO_4}{1 \text{ моль } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ моль } H_2SO_4}{98,0 \text{ г } H_2SO_4} = \frac{0,510 \text{ эквивалента } H_2SO_4}{\text{число литров раствора}} =$$

$$= 0,510 \text{ н.}$$

Таблица 6.2

*Соотношения между молярной и эквивалентной массами*

Соединения	Продукт	Тип реакции	Масса 1 моля реагента, г	Масса 1 эквивалента реагента, г
KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>	Восстановление (5e <sup>-</sup> )	158,0	158,0/5 = 31,6
KMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	Восстановление (3e <sup>-</sup> )	158,0	158,0/3 = 52,7
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Окисление (2e <sup>-</sup> )	134,0	134,0/2 = 67,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Кислота (2H <sup>+</sup> )	98,0	98,0/2 = 49,0
Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sup>3+</sup>	Основание (3OH <sup>-</sup> )	78,0	78,0/3 = 26,0

#### 6.4. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

Материал, связанный с изучением коллигативных свойств растворов вызывает у студентов некоторые затруднения. Поэтому при изучении этого раздела важно разобраться в диаграмме зависимости давления пара чистого растворителя и раствора от температуры. Давление пара над чистым растворителем всегда больше, чем над раствором. Поэтому раствор с меньшим давлением насыщенного пара следует нагреть до большей температуры, чтобы давление пара достигало величины внешнего давления и раствор закипел. Об этом и многих других свойствах растворов представлено в содержании раздела «Коллигативные свойства растворов неэлектролитов».

Многие свойства раствора зависят не только от концентрации растворенного в нем вещества, но и от природы этого вещества. Например, плотность раствора зависит от индивидуальных свойств растворителя и растворенного вещества, а также от концентрации последнего. Однако некоторые физические свойства разбавленных растворов нелетучего растворенного вещества неэлектролита в летучем растворителе зависят только от концентрации частиц растворенного вещества и не зависят от индивидуальных свойств растворенного вещества. Эти свойства называют коллигативными.

К их числу относятся четыре коллигативных (коллективных) свойства: понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с давлением пара над чистым растворителем; повышение температуры кипения растворителя; понижение температуры замерзания растворителя; осмотическое явление.

#### 6.4.1. Понижение давления паров

Если в некотором растворителе растворяют нелетучее вещество, равновесное давление паров растворителя при этом понижается. Например, растворы сахара или поваренной соли в воде имеют более низкое давление паров, чем чистая вода. Экспериментально установлено, что понижение давления паров зависит от концентрации частиц растворенного вещества. Например, добавление 1 моля какого-либо неэлектролита, например глюкозы, к определенному количеству воды приводит к понижению давления паров. Количественное описание давления паров растворов, содержащее нелетучие растворенные вещества, дает закон Рауля: давление насыщенного пара растворителя над раствором  $P_1$  всегда меньше, чем над чистым растворителем  $P_0$ .

1. Понижение давления пара растворителя над раствором,  $\Delta P$  (закон Рауля).

$$P_1 = N_1 P_0; \quad \Delta p = P_0 - P_1 = N_2 P_0 = P_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2};$$

$$\Delta P = P_0 - P_1. \quad (6.8)$$

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = X_2; \quad \Delta P = P_0 \cdot X_2; \quad (6.9)$$

$$\frac{m_2}{M_2} = n_2; \quad \frac{m_1}{M_1} = n_1.$$

$$X_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}. \quad (6.10)$$

Здесь  $P_1$  – парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором;  $P_0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;  $n_1$  – мольная доля растворителя;  $N_2$  – мольная доля растворенного вещества;  $X_1$  – количество растворителя;  $n_2$  – количество растворенного вещества.

#### 6.4.2. Повышение температуры кипения

Известно, что жидкость начинает кипеть, когда давление ее паров уравнивается с внешним давлением над поверхностью жидкости. Поскольку давление паров растворов при добавлении нелетучего вещества снижается, раствор кипит при более высокой температуре по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. На рис. 6.2 показаны кривые зависимости давления паров чистой жидкости от температуры (темная линия) и аналогичной зависимости для раствора (светлая линия).

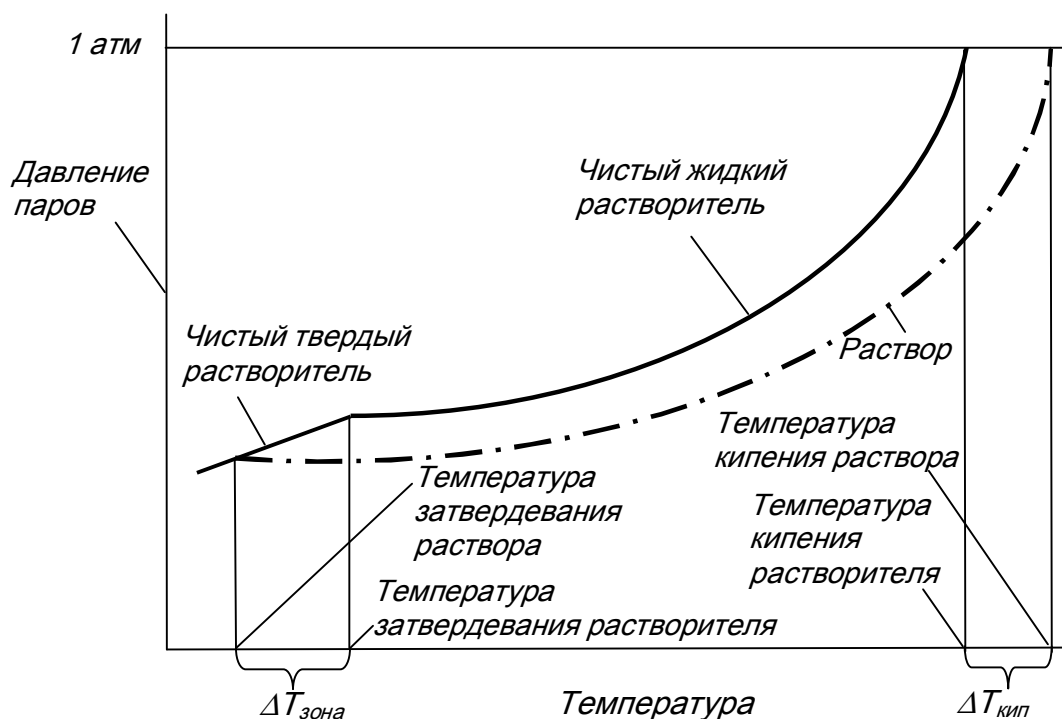


Рис. 6.2. Зависимость от температуры парциального давления паров чистого растворителя и раствора нелетучего вещества при давлении 1 атм

Давление паров над твердой фазой растворителя не зависит от наличия растворенного вещества в жидкой фазе, если кристаллизующийся растворитель не содержит значительной концентрации растворенного вещества, как это обычно имеет место.

Поскольку, согласно закону Рауля, давление паров раствора при любых температурах ниже, чем давление паров чистого растворителя, то, чтобы давление паров раствора достигло 1 атм, требуется более высокая температура, чем температура кипения чистого растворителя. Повышение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}}$  (относительно температуры кипения чистого растворителя) пропорционально числу растворенных частиц в расчете на моль молекул растворителя. Напомним, что моляльность раствора – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя, а, следовательно, в определенном числе молей растворителя.

Таким образом,  $\Delta T_{\text{кип}}$  пропорциональна моляльности раствора

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} \cdot C_{\text{мл}}. \quad (6.11)$$

Коэффициент пропорциональности  $K_{\text{эб}}$  – эбулиоскопическая постоянная растворителя, называемый **моляльной константой повышения температуры кипения**, зависит от растворителя. В таблице 6.3 приведен ряд типичных значений  $K_{\text{кип}}$  для нескольких распространенных растворителей.

Таблица 6.3

*Моляльные константы повышения температуры кипения и понижения температуры затвердевания некоторых растворителей*

Растворитель		Нормальная температура кипения, °C	$K_{\text{эб}}$ °C/Мл	Нормальная температура затвердевания, °C	$K_{\text{риоскоп}}$ °C/Мл
формула	название				
H <sub>2</sub> O	Вода	100,0	0,52	0,0	1,86
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Бензол	80,1	2,53	5,5	5,12
CCl <sub>4</sub>	Тетрахлорид углерода	76,8	5,02	– 22,3	29,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Этанол	78,4	1,22	– 114,6	1,99
CHCl <sub>3</sub>	Хлороформ	61,2	3,63	– 63,5	4,68



$$C_{\text{мл}} = \frac{m_{\text{р-ля}} \cdot 1000}{M_{\text{р-ля}} \cdot m_{\text{р-го в-ва}}}. \quad (6.12)$$

Для воды  $K_{\text{кип}} = 0,52 \text{ }^{\circ}\text{C}_{\text{мл}}$ , следовательно, температура кипения 1 мл раствора сахарозы или любого другого водного раствора, в котором концентрация нелетучих частиц растворенного вещества равна 1 мл, на  $0,52 \text{ }^{\circ}\text{C}$  выше, чем температура кипения чистой воды.

#### 6.4.3. Понижение температуры замерзания

Температура замерзания жидкости соответствует такой температуре, при которой уравниваются давления паров твердой и жидкой фаз. Понижение температуры замерзания раствора объясняется тем, что растворенное вещество обычно нерастворимо в твердой фазе растворителя. Например, при замерзании водных растворов отделяющаяся от раствора твердая фаза представляет собой почти чистый лед. Таким образом, на давление паров твердой фазы не влияет наличие растворенного вещества. В то же время давление паров раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, понижается пропорционально молярной доле растворенного вещества. В результате этого температура, при которой раствор и твердая фаза должны иметь одинаковое давление паров, также понижается. Как и повышение температуры кипения, понижение температуры затвердевания,  $\Delta T_{\text{затв}}$ , пропорционально моляльности раствора (по закону Рауля)

$$\Delta T_{\text{затв}} = K_{\text{затв}} \cdot C_{\text{мл}}. \quad (6.13)$$

Здесь  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $C_{\text{мл}}$  – молярная концентрация растворенного вещества.

В таблице 6.4 приведены величины  $K_{\text{кр}}$  – **молярной константы понижения температуры замерзания** – ряда распространенных растворителей. Для воды  $K_{\text{кр}} = 1,86 \text{ }^{\circ}\text{C}_{\text{мл}}$ .

Таблица 6.4

*Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные растворителей*

	К	Е
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,1	2,57
Этиловый спирт	—	1,16
Диэтиловый эфир	1,73	2,02

## Осмос

Ряд материалов определенного типа, в том числе многие мембраны в биологических системах, обладает свойством полупроницаемости, т. е. способностью пропускать частицы одного сорта и не пропускать частицы других сортов.

Осмос представляет собой результат проникания молекул растворителя, но не растворенного вещества, через полупроницаемую мембрану из более разбавленного раствора в более концентрированный. Рассмотрим два таких раствора, разделенных полупроницаемой мембраной, как показано на рисунке 6.3. Растворитель, находящийся в правом колене U-образной трубки, переходит в левое колено, как будто растворы стремятся выровнять свои концентрации. Чтобы приостановить осмос, к раствору в левом колене трубки приходится приложить давление (рис. 6.4).

Когда полупроницаемой перегородкой разделены два раствора, обладающие одинаковым осмотическим давлением, проникания растворителя через перегородку не наблюдается. Такие два раствора называются изотоническими. Раствор, обладающий меньшим осмотическим давлением по сравнению с более концентрированным раствором, называют гипотоническим, а второй, более концентрированный, раствор – гипертоническим.

### Полупроницаемая мембрана

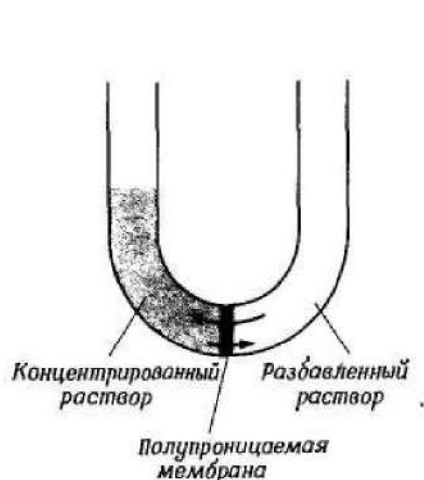


Рис. 6.3. Проникновение растворителя из разбавленного раствора в концентрированный

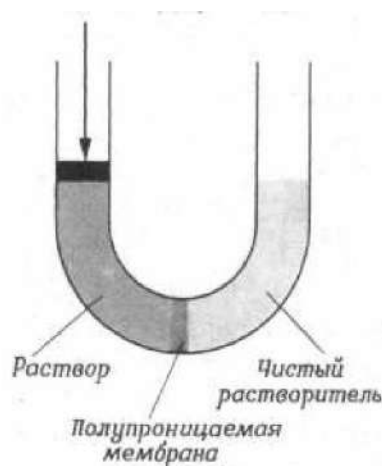


Рис. 6.4. Осмотическое давление растворителя

Результирующее проникание растворителя из раствора с низкой концентрацией растворенного вещества в раствор с высокой концентрацией растворенного вещества (рис. 6.3): когда столб раствора в левом колене приобретает достаточную высоту, чтобы препятствовать дальнейшему прониканию растворителя в более концентрированный раствор, осмос приостанавливается (рис. 6.4).

Давление, прикладываемое к столбу жидкости в левом колене трубки, приостанавливает результирующее проникание растворителя из правого колена трубки через полупроницаемую мембрану (рис. 6.4). Это внешнее давление называется осмотическим давлением раствора.

Осмос играет очень важную роль в биологических системах. Например, поскольку мембраны красных кровяных телец полупроницаемы, при попадании красных кровяных телец в гипертонический (по отношению к внутриклеточной жидкости) раствор из них вытекает вода (рис. 6.5). В результате красные кровяные тельца сморщиваются (этот процесс называется кренацией). Когда красные кровяные тельца попадают в гипотонический (по отношению к внутриклеточной жидкости) раствор, в них начинает поступать вода. Это приводит к разрыву кровяных телец (такой процесс называется гемолизом). Больным, нуждающимся в возмещении потери жидкости тела или во введении питания, которое они не могут получать перорально, назначают внутривенные вливания растворов. Чтобы предотвратить кренацию или гемолиз красных, кровяных телец, больным вводят внутривенно изотонические по отношению к внутриклеточной жидкости растворы.

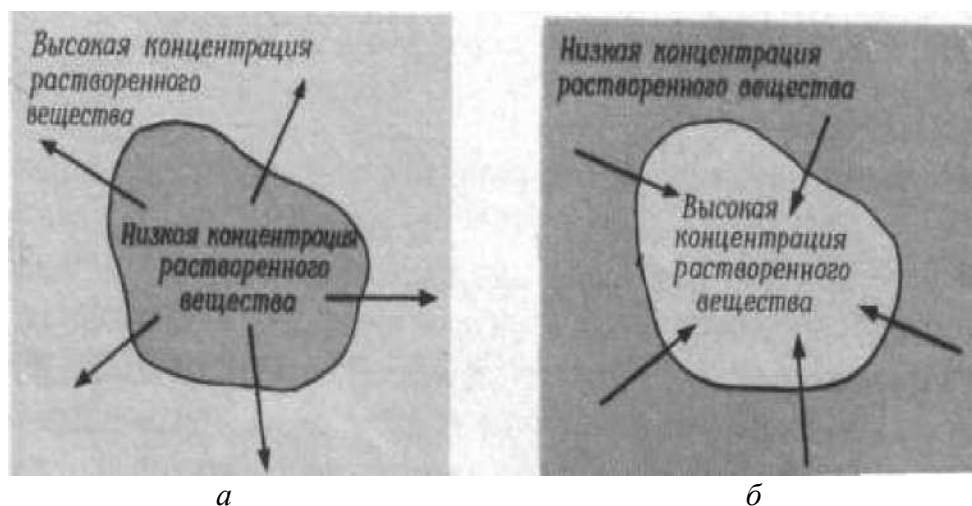


Рис. 6.5. Осмос через полупроницаемую мембрану красного кровяного тельца: кренация, вызванная удалением воды из клетки (а), и гемолиз, обусловленный прониканием воды в клетку (б)

В результате осмоса бактерии на поверхности засоленного мяса или засахаренных фруктов теряют воду, сморщиваются и погибают.

В процессе осмоса вода перемещается из области с большой концентрацией воды (низкой концентрацией растворенного вещества) в область с низкой концентрацией воды (высокой концентрацией растворенного вещества). Перемещение вещества из области, где оно имеет высокую концентрацию, в область, где его концентрация мала, происходит самопроизвольно. Сквозь стенки биологических клеток, являющихся мембранами, перемещается не только вода, но и ряд других веществ. В результате в клетки поступают питательные вещества, а из клеток удаляются продукты жизнедеятельности. В некоторых случаях возникает необходимость в перемещении веществ из области с их низкой концентрацией в область с высокой концентрацией. Такое перемещение называется активным транспортом. Оно осуществляется не самопроизвольно, а требует затраты энергии клеткой.

Осмотическое давление, кПа,  $C_M$

$$P = C_M RT. \quad (6.14)$$

Здесь  $C_M$  – молярная концентрация;  $R$  – газовая постоянная;  $R = [8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$ ;  $T$  – температура, К.

**Пример 7.** При  $25^\circ\text{C}$  давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа (23,75 мм рт.ст.). Найти при той же температуре давление насыщенного пара над 5 %-ным водным раствором карбамида (мочевины)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Решение.

Для расчета по формуле  $P_1 = P_0$  нужно вычислить мольную долю растворителя  $X_1$ . В 100 г раствора содержится 5 г карбамида (молярная масса 60,05 г/моль) и 95 г воды (молярная масса 18,02 г/моль). Количество воды и карбамида соответственно равны

$$n_1 = \frac{95}{18,02} = 5,272 \text{ моль}; \quad n_2 = \frac{5}{60,05} = 0,083 \text{ моль}.$$

Находим мольную долю воды

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5,272}{5,272 + 0,083} = \frac{5,272}{5,355} = 0,985.$$

Следовательно,  $p_1 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119$  кПа (или 23,31 мм рт.ст.).

**Пример 8.** Рассчитать, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

Решение.

При пересчете на 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  содержание глюкозы в растворе равно 216 г. Поскольку молярная масса глюкозы составляет 180 г/моль, то молярность раствора равна  $m = 216/180 = 1,20$  моля на 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

По формуле  $t_{\text{крист}} = K_m$  находим  $t_{\text{крист}} = 1,86 \cdot 1,20 = 2,23$  К. Следовательно, раствор будет кристаллизоваться при  $-2,23$  °С.

**Пример 9.** 0,250 г нелетучего неэлектролита с неизвестной молекулярной массой растворили в 40,0 г  $\text{CCl}_4$ . Как выяснилось, температура кипения полученного раствора на 0,357 °С выше, чем у растворителя ( $\text{CCl}_4$ ). Вычислите молекулярную массу растворенного вещества.

Решение.

Пользуясь уравнением (6.1), находим

$$C_M \text{ молярность} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{кип}}} = \frac{0,357 \text{ } ^\circ\text{C}}{5,02 \text{ C/мл}} = 0,0711 \text{ мл.}$$

Таким образом, раствор содержит 0,0711 моля растворенного вещества в расчете на килограмм растворителя. Раствор был приготовлен из 0,250 г растворенного вещества и 40,0 г растворителя.

$$\begin{aligned} & \frac{\text{число граммов растворенного вещества}}{\text{килограмм } \text{CCl}_4} = \\ & = \frac{0,250 \text{ г растворенного вещества}}{40,0 \text{ г } \text{CCl}_4} \times \\ & \times \frac{1000 \text{ г } \text{CCl}_4}{1 \text{ кг } \text{CCl}_4} = \frac{6,25 \text{ г растворенного вещества}}{1 \text{ кг } \text{CCl}_4}. \end{aligned}$$

Эти 6,25 г растворенного вещества в одном килограмме растворителя, согласно результатам измерения величины  $\Delta T_{\text{кип}}$ , соответствуют моляльности 0,0711. Следовательно, 0,0711 моля = 6,25 г и поэтому

$$1 \text{ моль} = 6,25 \text{ г} / 0,0711 = 87,9 \text{ г.}$$

Таким образом, молярная масса = 87,9 г/моль.

**Пример 10.** Осмотическое давление раствора 0,200 г гемоглобина в 20,0 мл при 25 °С составляет 2,88 мм рт. ст. Вычислите молекулярную массу гемоглобина.

Решение.

$$\pi = MRT.$$

$$M = \frac{p}{RT} = \frac{2,88 \text{ мм рт. ст.}}{0,0821 (\text{л} \cdot \text{атм}) / (\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 298 \text{ К}} \times \frac{1 \text{ атм}}{760 \text{ мм рт. ст.}} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

В одном литре раствора содержится

$$\frac{0,200 \text{ г вещества}}{20,0 \text{ мл раствора}} \cdot \frac{1000 \text{ мл раствора}}{1 \text{ л раствора}} = 10,0 \text{ г.}$$

Следовательно,  $1,55 \cdot 10^{-4}$  моля = 10,0 г.

Таким образом, молярная масса = 64 500 а. е. м.

Осмотическое давление может быть использовано для измерения молекулярной массы высокомолекулярных веществ.

**Пример 11.** Вычислить осмотическое давление (при 17 °С) раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в 1л которого содержится 7,1 г растворенной соли. Кажущаяся степень диссоциации ( $\alpha_{\text{каж}}$ ) соли в растворе составляет 0,69 (69 %).

Решение.

Производим вычисление осмотического давления исходя из предположения, что никакой диссоциации в растворе нет. В этом случае согласно закону Вант-Гоффа (6.10)

$$P_{\text{осм}} = C_M RT = \frac{m}{M} \cdot RT = \frac{7,1}{142} \cdot 8,31 \cdot 290 = 120,5 \text{ кПа.}$$

Полученное значение следует увеличить в  $i$  раз. Коэффициент  $i$  можно вычислить по формуле  $\alpha \cdot (k - 1) = (i - 1)$ ,  $k = 3$ .

Отсюда  $i = 2\alpha + 1 = 2 \cdot 0,69 + 1 = 2,38$ .

$P_{\text{осм}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2,38 \cdot 120,5 = 286,79 \text{ кПа.}$

## 6.5. Гомогенное равновесие в водных растворах

### 6.5.1. Сильные и слабые электролиты, их характеристика

Электролиты в водном растворе распадаются на ионы. Большинство ионов в водных растворах гидратировано, поэтому следовало бы писать не  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ , а  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и т. д. Для упрощения символы ионов обычно записывают без указания гидратирующих эти ионы молекул воды, т. е. просто  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ .

Электролиты подразделяются на сильные и слабые. Сильные электролиты в растворах диссоциируют. Это подчеркивается стрелкой в одностороннем направлении:

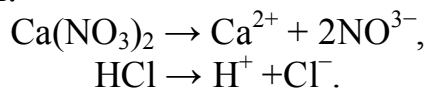
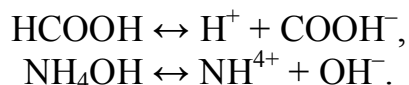


Таблица 6.5

#### Сильные электролиты

Соли	Почти все соли. Исключение – малорастворимые
Кислоты	$\text{HCl}$ , $\text{HClO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ и др.
Основания	$\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.

Слабые электролиты подвергаются ионизации. Этот процесс идет в незначительной степени, т. е. в растворе больше молекул, чем ионов и он обратим. При написании уравнения ионизации это подчеркивается стрелками в обоих направлениях:



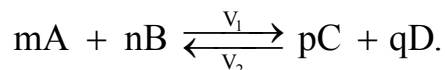
В настоящее время различают два процесса при растворении электролитов в воде. Первый – растворение электролитов, которые имеют ионную или гетерополярную кристаллическую структуру ( $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  и др.) и в раствор переходят ионы, содержащиеся в составе кристаллической решетки электролита. Этот процесс называется диссоциацией. Второй – растворение веществ с гомеополярной связью (типа  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCOOH}$  и др.), не имеющих свободных ионов. Этот процесс называется ионизацией, т. к. в этом случае ионы образуются в процессе растворения электролита. Существует много электролитов с полярными связями, переходными от ионной к ковалентной связи. В дальнейшем, изложении, мы будем пользоваться понятием растворения веществ с явно ковалентными или гомеополярными связями.

Таблица 6.6

*Слабые электролиты*

Соли	Малорастворимые
Кислоты	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{HF}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{HCOOH}$ и др.
Основания	$\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , $\text{Sb}(\text{OH})_3$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и др.

Для любого обратимого химического процесса можно записать уравнение:



В условиях равновесия скорость прямой реакции  $V_1$  равна скорости обратной реакции  $V_2$ , т. е.  $V_1 = V_2$ .

$$V_1 = k_1[A]^m \cdot [B]^n, \quad V_2 = k_2[C]^p \cdot [D]^q.$$

Отсюда получаем выражение концентрационной константы равновесия:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}.$$

Концентрационная константа равновесия  $K_c$  константа ионизации не зависит от исходной концентрации, а зависит от природы электроли-

та и растворителя, а также от температуры. Константа ионизации характерна для слабых электролитов. Чем больше значение константы, тем сильнее электролит подвержен ионизации. Например:

$$\begin{aligned} K_{\text{HCOOH}} &= 1,7 \cdot 10^{-4}; \\ K_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= 1,8 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

HCOOH – сильнее подвергается ионизации в растворе, чем CH<sub>3</sub>COOH, значение констант ионизации слабых электролитов приводятся в справочной литературе. Сильные электролиты не имеют констант ионизации.

Кроме констант ионизации существует еще одна величина, которая количественно характеризует процесс ионизаций слабого электролита – степень ионизации.

Степень ионизации (диссоциации)  $\alpha$  равна отношению – числу ионизированных (диссоциированных) молекул к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{\text{иониз.}}{\text{общ.}} \cdot 100\%.$$

Для растворов слабых электролитов  $\alpha \ll 1$ . Между  $K_C$  и  $\alpha$  существует зависимость:

$$K_C = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Это уравнение выражает закон, известный под названием закона разбавления Оствальда. Чаще пользуются упрощенным выражением:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_C}{C}} \quad \text{при } K_C \leq 10^{-4}, C \geq 0,1 \text{ моль/л.}$$

Из этого выражения следует, что степень электролитической ионизации с разбавлением раствора (уменьшением концентрации) увеличивается. Это подтверждается данными таблицы 6.7.

Таблица 6.7

*Степень и константа ионизации уксусной кислоты  
при различных концентрациях*

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ , моль/л	$\alpha$ , %	$K_C = C \cdot \alpha / (1 - \alpha)$
0,2	0,954	$1,83 \cdot 10^{-5}$
0,1	1,36	$1,88 \cdot 10^{-5}$
0,01	4,19	$1,83 \cdot 10^{-5}$
0,005	5,85	$1,82 \cdot 10^{-5}$

Уравнение позволяет вычислить  $K_C$ , если известна  $\alpha$  и концентрация раствора.



**Пример 12.** Вычислить степень электролитической ионизации НСООН.  $C_{\text{НСООН}} = 0,3$  моль/л.

Решение.

$K_{\text{НСООН}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ . Так как  $C_{\text{НСООН}} > 0,1$  моль/л и  $K_{\text{НСООН}} \approx 10^{-4}$ , вычисление проводится по формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_C}{C}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,3}} = 2,65 \cdot 10^{-2}; \quad \alpha = 2,65\%.$$

**Пример. 13.** Степень ионизации раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $C = 0,01$  моль/л) составляет 4,15 %. Вычислить  $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ . Так как  $C < 0,1$  моль/л, то расчет ведем по формуле:

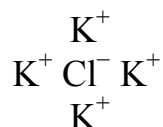
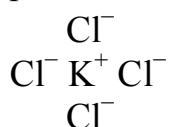
$$K_C = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}; \quad \alpha = \frac{4,15}{100} = 4,15 \cdot 10^{-2};$$

$$K_C = \frac{1 \cdot 10^{-2} (4,15 \cdot 10^{-2})^2}{1 - 4,15 \cdot 10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Сильные электролиты, согласно определению, должны иметь  $\alpha = 1$  (100 %). Однако найденные экспериментальные значения для сильных электролитов значительно меньше единицы. Найденная опытным путем степень диссоциации сильных электролитов называется «кажущейся». Несоответствие ее теоретическому значению объясняет теория сильных электролитов.

### 6.5.2. Теория сильных электролитов

Сильные электролиты полностью диссоциированы. В водных растворах сильных электролитов существуют простые или сольватированные катионы и анионы. Это подтверждается современными физическими и физико-химическими исследованиями. Однако опытным путем найдено, что электропроводность водных растворов сильных электролитов не эквивалентна той электропроводности, которую можно было бы ожидать при 100 % диссоциаций молекул на ионы. Такое несоответствие объясняется теорией сильных электролитов, предложенной Дебаем и Гюккелем. Согласно этой теории в растворах сильных электролитов между ионами существует электростатическое взаимодействие: ионы, имеющие одинаковые по знаку заряды, отталкиваются, а разные – притягиваются, т. е. вокруг каждого иона образуется «ионная атмосфера» из ионов противоположного знака:



Эта «ионная атмосфера» тормозит движение ионов в растворе и электропроводность понижается, что создает эффект неполной диссоциации, т. е. кажущейся степени диссоциации. Определенная на опыте величина  $\alpha$  всегда несколько ниже истинной  $\alpha$ .

Так, например, для раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 0,1 моль/л  $\alpha = 45\%$ . Мерой электростатического взаимодействия всех ионов, присутствующих в растворе, является так называемая «ионная сила» –  $\mu$ , которая равна полусумме произведений квадрата заряда каждого из присутствующих в растворе ионов на его концентрацию, выраженную в моль/л.

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2,$$

где  $Z_i$  – заряд иона,  $C_i$  – концентрация иона, моль/л.

Таблица 6.8

*Значения ионной силы растворов электролитов различных типов*

Типы электролитов	Концентрация ионов, моль/л	$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$
$A^+B^-$ ( $\text{NaCl}$ )	$C_A = C; C_B = C;$	$\mu = C$
$A^{2+}B_2^-$ ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )	$C_A = C; C_B = 2C;$	$\mu = 3C$
$A^{2+}B^{2-}$ ( $\text{CuSO}_4$ )	$C_A = C; C_B = C;$	$\mu = 4C$
$A^{3+}B_3^-$ ( $\text{AlCl}_3$ )	$C_A = C; C_B = 3C;$	$\mu = 4C$
$A_2^{3+}B_3^{2-}$ ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )	$C_A = 2C; C_B = 3C;$	$\mu = 15C$

В связи с влиянием ионной силы раствора, та концентрация, согласно которой ион действует в растворе, называется активной концентрацией ( $a$ ). Она выражается в моль/л:

$$a = C \cdot f,$$

где  $C$  – аналитическая концентрация, моль/л,  $f$  – коэффициент активности, который характеризует взаимодействие ионов.

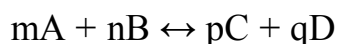
В растворах с различной ионной силой коэффициент активности любого иона может быть вычислен по формулам:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu}; \quad \mu \leq 0,01.$$

$$\lg f = \frac{-0,5 Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}; \quad \mu > 0,01.$$

Можно пользоваться справочными таблицами для нахождения коэффициента активности. Константа равновесия, выраженная через активности, является термодинамической ( $K_a$ ).

Для процесса:



термодинамическая константа равна:

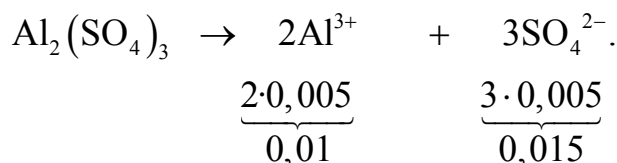
$$K_a = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q \cdot f_C^p \cdot f_D^q}{[A]^m \cdot [B]^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n} = K_C \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n}.$$

В такой трактовке  $K_a$  применима как к слабым электролитам, так и к электролитам, одновременно содержащим сильные и слабые электролиты.

### **Вычисление ионной силы, коэффициента активности и активности ионов в растворах**

**Пример 14.** Вычислить активность ионов  $Al^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$  в растворе  $Al_2(SO_4)_3$ , концентрация которого 0,005 моль/л.

Решение.



$$\mu = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,005 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,005 \cdot 2^2) = 0,075.$$

Поскольку  $\mu > 0,01$ , то:  $f_{Al^{3+}}$ ,  $f_{SO_4^{2-}}$  вычисляются по формулам:

$$\lg f_{Al^{3+}} = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -\frac{0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,075}}{1 + \sqrt{0,075}} = -0,967; \quad f_{Al^{3+}} = 0,11.$$

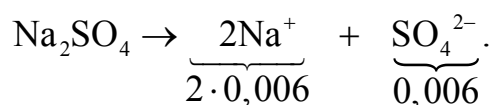
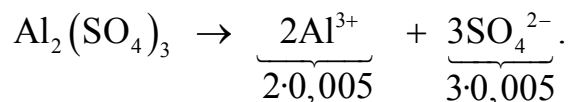
$$\lg f_{SO_4^{2-}} = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -\frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,075}}{1 + \sqrt{0,075}} = -0,433; \quad f_{SO_4^{2-}} = 0,37.$$

$$a_{Al^{3+}} = C_{Al^{3+}} \cdot f_{Al^{3+}} = 2 \cdot 0,005 \cdot 0,11 = 0,0011 \text{ моль/л.}$$

$$a_{SO_4^{2-}} = C_{SO_4^{2-}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = 3 \cdot 0,005 \cdot 0,37 = 0,0055 \text{ моль/л.}$$

**Пример 15.** Вычислить активность ионов алюминия в растворе сульфата алюминия ( $C = 0,05$  моль/л), содержащем  $Na_2SO_4$   $C = 0,006$  моль/л.

Решение.



Общая ионная сила раствора равна:

$$\mu = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,005 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,005 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,006 \cdot 1^2 + 0,006 \cdot 2^2) = 0,093.$$

$$\lg f_{\text{Al}^{3+}} = -\frac{0,5 \cdot Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -\frac{0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,093}}{1 + \sqrt{0,093}} = -1,05; \quad f_{\text{Al}^{3+}} = 0,089.$$

$$a_{\text{Al}^{3+}} = C_{\text{Al}^{3+}} \cdot f_{\text{Al}^{3+}} = 2 \cdot 0,005 \cdot 0,089 = 0,00089 \text{ моль/л.}$$

Присутствие другого сильного электролита даже в малых концентрациях уменьшает активность данного иона.

### **Константы ионизации сопряженных кислоты и основания**

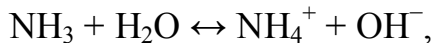
Когда уксусная кислота находится в водном растворе, то между ней и водой протекает реакция.



Константу равновесия реакции уксусной кислоты с водой называют константой кислотной ионизации.

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Аналогично для реакции основания с водой



$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}.$$

$K_{\text{осн}}$  = Константа основной ионизации.

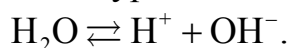
В дальнейшем в расчетах для упрощения мы будем учитывать только процесс ионизации электролитов.



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

### **6.5.3. Ионное произведение воды**

Ионизация воды выражается уравнением



Выражение для ее константы равновесия запишется

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрация воды выражается числом  $[\text{H}_2\text{O}] \frac{997}{18,0} = 55,4$ ,

где 997 – масса 1 литра воды при температуре 25 °С в граммах, а 18,0 – молекулярная масса воды.

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{[H^+][OH^-]}{55,4} = 1,8 \cdot 10^{-16}; \quad [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,4.$$

$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$  – ионное произведение воды.

Прологарифмируем это выражение и умножим на  $(-1)$ .

$$-\lg 10^{-14} = -\lg [H^+] - \lg [OH^-];$$

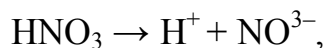
$$14 = \text{pH} + \text{pOH}, \quad \text{pH} = -\lg [H^+];$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \quad \text{pOH} = -\lg [OH^-].$$

Используя уравнение ионного произведения воды, можно проводить вычисления  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ , pH, pOH водных растворов сильных кислот и оснований, слабых кислот и оснований.

#### 6.5.4. Вычисление pH растворов сильных кислот и оснований без учёта межйонного взаимодействия

Сильная кислота, например  $\text{HNO}_3$ , в растворе диссоциирована нацело:



поэтому  $[H^+]$  равна концентрации всей кислоты:  $[H^+] = C_{\text{HNO}_3}$ .

**Пример 16.** Рассчитать pH раствора  $\text{HNO}_3$  ( $C = 0,01$  моль/л).

Решение.

$$[H^+] = C_{\text{HNO}_3} = 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad -\lg [H^+] = \text{pH} = -\lg 10^{-2} = 2; \quad \text{pH} = 2.$$

Аналогично вычисляется pH раствора сильного основания, например KOH.



$$[OH^-] = C_{\text{KOH}}; \quad \text{pOH} = -\lg [OH^-].$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

**Пример 17.** Рассчитать pH раствора KOH ( $c = 0,01$  моль/л).

Решение.

$$[OH^-] = C_{\text{KOH}} = 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-2} = 2;$$

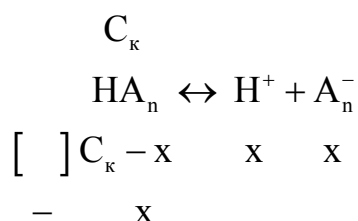
$$\text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

### 6.5.5. Вычисление $[H^+]$ , pH, $\alpha$ в водных растворах слабых кислот

Рассмотрим процесс ионизации слабой кислоты. Примем следующий порядок записи.

1. Над уравнением реакции будем писать исходные данные ( $C_K$ ).
2. В первой строке под уравнением – равновесные концентрации.
3. Во второй строке – убыль концентрации в результате реакции.

Например:



При ионизации одноосновной кислоты получаются равные количества  $H^+$  и  $A_n^-$ , поэтому обозначив за  $x$  концентрацию  $H^+$  – ионов, имеем  $X$  – концентрацию аниона. Остаточная концентрация неионизированной кислоты будет ( $C_K - x$ ).

$$K_K = \frac{[H^+] \cdot [A_n^-]}{[HA_n]} = \frac{x^2}{C_K - x}.$$

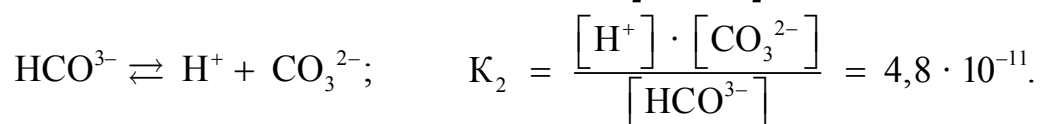
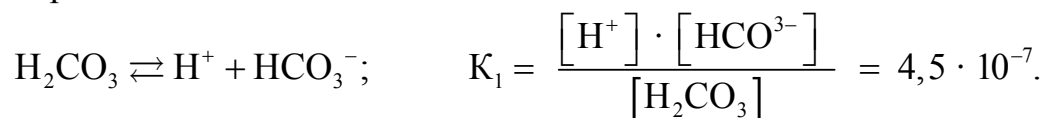
В растворе слабой кислоты  $x \ll C_K$ , поэтому можно записать:

$$K_K = \frac{x^2}{C_K}; \quad x = \sqrt{K_K \cdot C_K}; \quad x = [H^+] = \sqrt{K_K \cdot C_K}.$$

$$-\lg [H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_K - \frac{1}{2} \lg C_K; \quad -\lg [H^+] = \text{pH}; \quad -\lg K_K = \text{p}K_K.$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_K - \frac{1}{2} \lg C_K; \quad [H^+] = \sqrt{K_K \cdot C_K}; \quad \alpha = \frac{[H^+]}{C_K} \cdot 100 (\%).$$

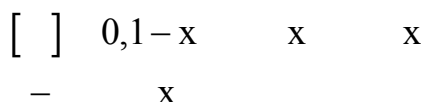
Многоосновные кислоты ионизируют в несколько стадий. Например:



При определении концентрации водородных ионов в растворе многоосновной кислоты в большинстве случаев принимают во внимание лишь первую ступень ионизации, т. е. в расчетах в этом случае используют численное значение  $K_1$  многоосновной кислоты.

**Пример 18.** Вычислить равновесные концентрации ионов и неионизированных молекул,  $\alpha$ , pH для водного раствора муравьиной кислоты ( $c = 0,1$  моль/л).

Решение.



$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{СООН}^-]}{[\text{НСООН}]} ; \quad 2,1 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,1 - x}; \quad x \ll 0,1.$$

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-5}} = 4,6 \cdot 10^{-3}.$$

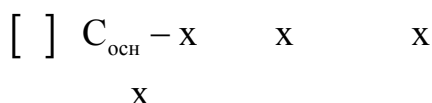
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 3 - 0,66 = 2,34.$$

$$[\text{НСООН}] = 0,1 - 4,6 \cdot 10^{-3} = 0,0953 \text{ моль/л.}$$

$$\alpha = \frac{4,6 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\%.$$

#### 6.5.6. Вычисление $[\text{OH}^-]$ , $[\text{H}^+]$ , pOH, pH, $\alpha$ водных растворов слабых оснований

Аналогичные вычисления проводятся для растворов слабых оснований. Рассмотрим в общем виде:



$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{Me}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]} = \frac{x^2}{C_{\text{осн}} - x} = \frac{x^2}{C_{\text{осн}}}; \quad x \ll C_{\text{осн}}.$$

$$[\text{OH}^-] = x = \sqrt{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}; \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; \quad -\lg [\text{OH}^-] = \text{pOH}.$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}; \quad -\lg K_{\text{осн}} = \text{p}K_{\text{осн}}.$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}; \quad \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{осн}}} \cdot 100\%.$$

### 6.5.7. Ионизация слабого электролита в присутствии сильного электролита, содержащего и не содержащего одноименный ион со слабым электролитом

Если ионизация слабого электролита протекает в присутствии сильного электролита, то при расчете равновесных концентраций следует использовать:

1. Термодинамическую константу равновесия.
2. Активную концентрацию, а для этого необходимо найти:  $\mu$ ,  $f$ ,  $\alpha$ .

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2; \quad \lg f = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}; \quad \alpha = C \cdot f.$$

Необходимо учитывать вклад ионов сильного электролита в ионную силу раствора. Если концентрация слабого электролита сравнима с концентрацией сильного, то вкладом слабого электролита в ионную силу можно пренебречь.

**Пример 19.** Вычислить равновесную концентрацию ионов  $H^+$ ,  $\alpha$  при ионизации  $HCOOH$  в растворе, содержащем:

- 1)  $HCOOH$  ( $C = 0,1$  моль/л);

$$[H^+] = \sqrt{K_k \cdot C_k} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = \sqrt{21 \cdot 10^{-6}} \approx 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\alpha = \frac{4,6 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\% = 4,6\%.$$

- 2)  $HCOOH$  ( $C = 0,1$  моль/л) и  $KCl$  ( $C = 0,1$  моль/л);

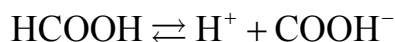


$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + COOH^-$  (вкладом ионов  $H^+$  и  $COOH^-$  пренебрегаем).

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

$$\lg f_{H^+} = \lg f_{COOH^-} = \lg f_{Cl^-} = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,115.$$

$$f = 0,76;$$



$$\begin{array}{cccc} [ & ] & 0,1 \cdot x & x & x \\ - & & x & & \end{array}$$

$$K_k = \frac{x^2 \cdot f^2}{0,1 - x}; \quad x \ll 0,1.$$



$$[H^+] = x = \sqrt{\frac{K_{\kappa} \cdot 0,1}{f^2}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{(0,76)^2}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-3}}{0,76} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\alpha = \frac{6,1 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\% = 6,1\%.$$

В присутствии KCl и ионизация HCOOH увеличилась в 1,3 раза.

**Пример 20.** Вычислить  $H^+$ ,  $\alpha$  при ионизации HCOOH муравьиной кислоты ( $C = 0,1$  моль/л), содержащей HCl ( $C = 0,1$  моль/л).

1) HCOOH ( $C = 0,1$  моль/л) (см. предыдущий пример).

2) HCOOH ( $C = 0,1$  моль/л) + HCl ( $C = 0,1$  моль/л).

$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$  (вкладом ионов  $HCOO^-$  пренебрегаем).

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ .

$$\mu = 0,1; \quad \lg f = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -0,115; \quad f = 0,76.$$

$$0,1 \quad 0,1$$



$$\begin{bmatrix} & & \\ & & \\ & & \end{bmatrix} \begin{matrix} 0,1-x & 0,1+x & x \\ & & x \end{matrix}$$

(0,1 – вклад за счет диссоциации HCl).

$$K_{\kappa} = \frac{(0,1 \cdot x) \cdot x \cdot f^2}{0,1-x}; \quad \frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 0,1 \cdot x \cdot f^2; \quad x \ll 0,1.$$

$$[H^+] = x = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$\alpha = 3,6 \cdot 10^{-4} / 0,1 \cdot 100\% = 0,36\%.$$

В присутствии HCl диссоциация HCOOH уменьшилась в 13 раз.

Таблица 6.9

*Константы и степени диссоциации некоторых слабых электролитов*

Электролиты	Формула	Числовые значения констант диссоциации	Степень диссоциации в 0,1 н растворе, в %
1	2	3	4
Азотистая кислота	$HNO_2$	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$	6,4
Аммиак (гидроксид)	$NH_4OH$	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	1,3
Муравьиная кислота	$HCOOH$	$K = 1,76 \cdot 10^{-4}$	4,2
Сернистая кислота	$H_2SO_3$	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	20

Окончание табл. № 6.9

1	2	3	4
Сероводородная кислота	H <sub>2</sub> S	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$	0,07
Ортоборная кислота	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	0,007
Ортофосфорная кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$K_1 = 7,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	27
Синильная кислота	HCN	$K = 7,2 \cdot 10^{-10}$	0,009
Угольная кислота	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$	0,17
Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$	1,3
Фтороводородная кислота	HF	$K = 7,2 \cdot 10^{-4}$	8,5

Часто возникает необходимость быстрой качественной оценки силы оснований и кислот без использования соответствующих табличных данных. Поэтому полезно сформулировать несколько простейших правил, пригодных для растворов обычных (~ 0,1М) концентраций.

1. Сильными являются основания, образованные щелочными, щелочноземельными металлами и Tl<sup>+</sup>, причем их сила возрастает с ростом атомной массы и радиуса катиона. Остальные основания – слабые.

2. Сила оснований уменьшается с увеличением заряда катиона. Таким образом, с учетом правил 1 и 2 основания Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> – довольно сильные, их сила – уменьшается. В этом ряду основание Mg(OH)<sub>2</sub> средней силы, а Be(OH)<sub>2</sub> слабое основание.



3. Сила бескислородных кислот возрастает с уменьшением энергии связи Н – Э и уменьшением отрицательного заряда Э<sup>n+</sup>.

Таким образом, в ряду HF, HCl, HBr, HI сила кислоты возрастает (HF – слабая кислота, хотя она и весьма активна во многих реакциях, например, растворяет стекло, кварц); однако HF все же сильнее, чем H<sub>2</sub>O и тем более, чем H<sub>3</sub>N.

4. В случае кислородных кислот общей формулы H<sub>n</sub>XO<sub>m</sub> можно сформулировать несколько правил:

а) отношение последовательных констант диссоциации многоосновных кислот  $\frac{K_n}{K_{n-1}}$  составляет  $10^{-4} - 10^{-5}$ . Например, для фосфорной

кислоты  $\frac{K_2}{K_1} = \frac{6,3}{7,4} \cdot 10^{-5}$  и  $\frac{K_3}{K_2} = \frac{4,4}{6,3} \cdot 10^{-5}$ ;

б) сила кислоты увеличивается с ростом  $(m - n)$  в формуле кислоты, что объясняется оттягиванием электронной плотности на атомы кислорода, не связанные с атомами водорода, что увеличивает полярность связи  $H - O -$ .

Например, в  $HClO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  и  $H_3BO_3$  величина  $(m - n)$  равна 3, 2, 1 и 0, соответственно, поэтому сила кислот в этом ряду резко уменьшается ( $K_1$  от  $10^{10}$  в  $HClO_4$  до примерно  $10^{-10}$  в  $H_3BO_3$ );

в) при одинаковых формулах кислот их сила уменьшается с увеличением радиуса центрального атома  $X$ . Например,  $H_3AsO_3$  – слабая кислота,  $H_3SbO_3$  амфотерное соединение,  $H_3BiO_3$  – почти не проявляет кислотных свойств и лучше говорить, что  $Bi(OH)_3$  – слабое основание.

Естественно, что эти формальные правила имеют многие исключения: например, при сравнении силы кислот и оснований этим способом необходимо, чтобы они имели одинаковые структурные формулы. Например, пиродифосфорная кислота  $H_4P_2O_7$  имеет  $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_4 = 5 \cdot 10^{-10}$ , только переход от  $K_2$  к  $K_3$  подчиняется правилу 4а.

Это связано с тем, что в молекуле имеется два эквивалентных атома фосфора и, соответственно, две пары эквивалентных атомов водорода, что и приводит к нарушению формального правила (хотя по существу между двумя парами атомов все же приблизительно выполняется правило 4а:  $K_3/K_1 \approx 10^5$  и  $K_4/K_2 \approx 10^7$ ).

#### 6.5.8. Вычисление рН растворов сильных кислот и оснований без учета межмолекулярного взаимодействия

Сильная кислота, например  $HNO_3$ , в растворе диссоциировано нацело:



поэтому  $[H^+]$  равна концентрации всей кислоты:  $[H^+] = C_{HNO_3}$ .

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{HNO_3}.$$

Пример. Рассчитать рН раствора  $HNO_3$  ( $C = 0,01$  моль/л).

$$[H^+] = C_{HNO_3} = 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad -\lg[H^+] = pH = -\lg 10^{-2} = 2; \quad pH = 2.$$

Аналогично вычисляется рН раствора сильного основания, например, КОН.



$$[\text{OH}^-] = C_{\text{KOH}}; \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-];$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Пример. Рассчитать рН раствора КОН ( $C = 0,01$  моль/л).

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{KOH}} = 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 10^{-2} = 2;$$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

**Пример 21.** Какова концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов в  $0,01$  М растворе  $\text{HCl}$ .

Решение.

В  $0,01$  М растворе сильного электролита  $\text{HCl}$  содержится  $0,01$  моль/л ионов  $\text{H}^+$ . Используя выражение (6.15), получаем  $0,01 [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

$$\text{Отсюда} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ (моль/л)}. \quad (6.15)$$

*Водородный показатель рН.* В соответствии с теорией электролитической диссоциации, ионы  $\text{H}^+$  являются носителями кислотных свойств, а ионы  $\text{OH}^-$  – основных. Кислотность или щелочность водных растворов может быть охарактеризована концентрацией ионов  $[\text{H}^+]$  или  $[\text{OH}^-]$ . Для удобства вместо концентраций используют их отрицательные логарифмы

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad \text{и} \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]. \quad (6.16)$$

Для чистой воды  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  и  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ . Это нейтральная среда и нейтральные растворы. Если в растворе  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , то  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$  – это кислые растворы; в случае если  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ , то  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$  – это щелочные растворы. Очевидно, что

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (6.17)$$

Таким образом, можно сказать, что в шкале рН от 0 до 7 – кислые, а от 7 до 14 – щелочные растворы.

Концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , кислотность и щелочность растворов определяют либо с помощью химических индикаторов – органических веществ, которые изменяют свою окраску в определенном интервале рН, либо с помощью специальных приборов – рН-метров. Например, лакмус имеет красную окраску при  $\text{pH} < 5$ , а синюю – при  $\text{pH} > 8$ ; от 5 до 8 – диапазон перехода рН. В таблице 6.10 приведены характеристики наиболее часто встречающихся индикаторов.

Таблица 6.10

*Характеристики индикаторов*

Индиктор	Интервал перехода pH	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Лакмус	5 ÷ 8	красная	синяя
Фенолфталеин	8,3 ÷ 10,00	бесцветная	красная
Метиловый фиолетовый	0 ÷ 3	желто-зеленая	фиол-голубая
Метиловый оранжевый	3,1 ÷ 4,4	красная	желтая

**Пример 22.** Определить pH и pOH 0,005 М раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Решение.

Так как щелочь двухосновная, то  $[\text{H}^-] = 2C_{\text{щелочи}} = 0,01$  моль/л. Найдем  $[\text{H}^+]$  по формуле (6.21).

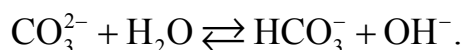
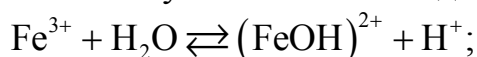
$$K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad [\text{H}^+] = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-12}. \quad \text{pOH} = K_b - \text{pH} = 14 - 12 = 2.$$

Или  $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 10^{-2} = 2$ . Раствор щелочной.

### 6.6. Гидролиз солей

При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого:



При этом изменяется pH раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название **гидролиз** или – применительно к любому растворителю – **сольволиз**.

Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион или оба вместе – способны образовывать с ионами воды слабо-диссоциирующие соединения, а это, в свою очередь, происходит тогда, когда катион – сильно поляризующий (катион слабого основания), а анион – легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменя-

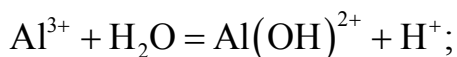
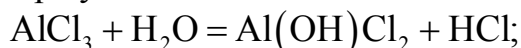
ется рН среды. Если же катион образует сильное основание, а анион – сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются.

Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризующие катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.) и сильно поляризуемые анионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.). И наоборот, слабо поляризующие катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) и слабо поляризуемые анионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  ...) не гидролизуются.

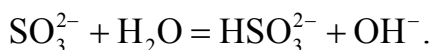
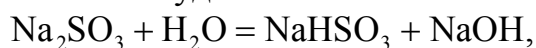
В то же время можно отметить, что сильно поляризующие катионы образуют слабые основания, а сильно поляризуемые анионы – слабые кислоты (о силе кислот и оснований рассказано в разделе 6.6.2). Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом:

- катионы слабых оснований и анионы слабых кислот гидролизуются;
- анионы сильных кислот и катионы сильных оснований не гидролизуются.

1. *Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты* проходит по катиону, при этом может образоваться слабое основание или основная соль и рН раствора уменьшается:

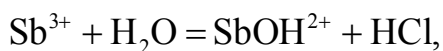
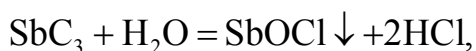


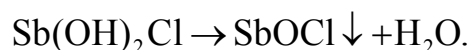
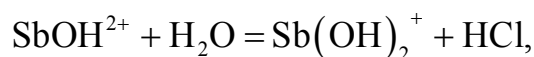
2. *Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания* проходит по аниону, при этом может образоваться слабая кислота или кислая соль и рН раствора увеличится и будет



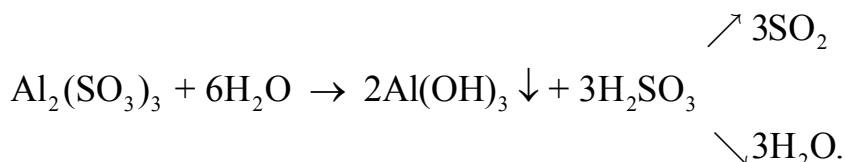
Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону – катиону или аниону – не идет дальше первой ступени, так как обычно степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения.

Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли



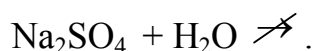


3. *Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты* обычно проходит нацело с образованием слабой кислоты и слабого основания; pH раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания как

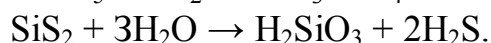
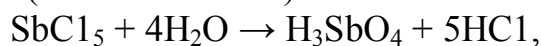


Реакция в этом случае идет до конца, так как при гидролизе катиона образуется  $\text{H}^+$ , при гидролизе аниона –  $\text{OH}^-$ , далее происходит образование из них  $\text{H}_2\text{O}$  (с выделением энергии), что и смещает равновесие гидролиза вправо.

4. *Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты* не протекает.



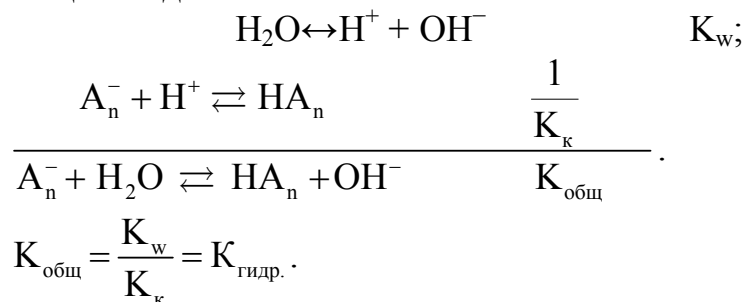
Особый случай гидролиза – гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (то есть кислота)



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион.

Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

*Константа гидролиза.* Гидролиз по аниону можно представить в общем виде:

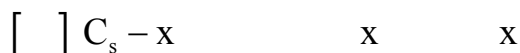
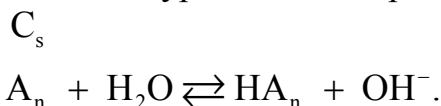


$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_k}$  – константа общего процесса.  $K_{\text{гидр.}}$  равна произведению констант каждой стадии.

Чем меньше  $K_k$ , т. е. чем слабее кислота, тем больше константа гидролиза, тем полнее протекает гидролиз. Константа гидролиза возрастает с повышением температуры, т. к.  $K_w$  увеличивается. Поэтому для полного протекания гидролиза раствор нагревают, а в некоторых случаях кипятят.

### 6.6.1. Вычисление pH гидролиза

Запишем общее уравнение гидролиза по аниону.



Поскольку гидролиз – обратимый процесс, можно записать:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[HA_n] \cdot [OH^-]}{[A_n^-]} = \frac{x^2}{C_s - x}.$$

Для случая, когда  $C_s \gg x$ , то  $x$  в знаменателе можно пренебречь.

$x = [OH^-] = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C_s}$ ; возьмем отрицательный логарифм данного выражения:

$$-\lg [OH^-] = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{гидр.}} - \frac{1}{2} \lg C_s; \quad -\lg [OH^-] = pOH.$$

$$pOH = -\frac{1}{2} \lg K_w + \frac{1}{2} \lg K_k - \frac{1}{2} \lg C_s; \quad K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_k}.$$

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_k - \frac{1}{2} \lg C_s; \quad K_w = 10^{-14}; \quad -\lg K_k = pK_k.$$

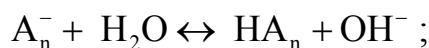
$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_k + \frac{1}{2} \lg C_s; \quad pH = 14 - pOH.$$

pH зависит от природы кислоты – ( $K_k$ ) и от концентрации соли  $C_s$ .

### 6.6.2. Степень гидролиза

Степень гидролиза ( $K$ ) показывает, какая часть от общего количества растворенной в воде соли подверглась гидролизу. Степень гидролиза выражается в процентах.

Общее уравнение гидролиза по аниону:





$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HA}_n] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}_n^-]} = \frac{X^2}{C - X};$$

Для случая, когда  $C_s \gg X$ ,  $X$  можно пренебречь.

$$X = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C_s};$$

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{C_s};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}} \cdot C_s}{C_s}}.$$

Возведем в квадрат левую и правую части полученного выражения получим:

$$h^2 = \frac{K_{\text{гидр}} \cdot C_s}{C_s^2} = \frac{K_{\text{гидр}}}{C_s}; \quad K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_k}; \quad h^2 = \frac{K_w}{K_k \cdot C_s};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_k \cdot C_s}}.$$

С повышением температуры степень гидролиза увеличивается, так как  $K_w$  увеличивается с уменьшением концентрации соли, т. е. с разбавлением гидролиз усиливается.

**Пример 23.** Вычислить константу, степень гидролиза и pH в растворе ацетата натрия, если концентрация равна: 1 моль/л; 0,01 моль/л.



$$K_k = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{p}K_k = 4,75.$$

1)  $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1$  моль/л.

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_k} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_k + \frac{1}{2} \lg C_s = 7 + \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} \lg 1 = 9,4.$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_k \cdot C_s}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1}} = 2,37 \cdot 10^{-5};$$

$$h = 2,37 \cdot 10^{-3} \%; \quad h = 2,37 \cdot 10^{-5}; \quad k = 2,37 \cdot 10^{-3} \%.$$

2)  $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,001$  моль/л.

$$K_{\text{гидр.}} = 5,6 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 8,4.$$

$$h = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}}} = 2,37 \cdot 10^{-4};$$

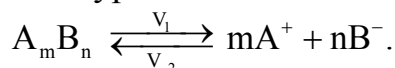
$$h = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ \%}.$$

Из приведенных расчетов следует, что при уменьшении концентрации соли в 100 раз степень гидролиза увеличивается в 10 раз, а pH раствора уменьшается на 1.

### 6.7. Гетерогенное равновесие. Правило произведения растворимости

На практике часто приходится иметь дело с гетерогенными неоднородными системами, например, твердая фаза (осадок) – раствор. Количественно такие системы характеризуются произведением растворимости. Если малорастворимое соединение приведено в соприкосновение с водой, то его ионы гидратируются, отрываются от поверхности кристаллической решетки и переходят в раствор. Одновременно происходит и противоположный процесс – кристаллизация, в результате которой имеющиеся в растворе ионы выделяются снова на поверхность кристалла. Со временем устанавливается динамическое равновесие – в раствор переходит столько же ионов, сколько выделяется из раствора.

Для любого малорастворимого соединения можно представить равновесие в растворе в виде уравнения:



Скорость растворения ( $V_1$ ) вещества  $A_m B_n$  можно выразить:

$$V_1 = R_1 \cdot n,$$

где  $n$  – поверхность твердой фазы. Скорость кристаллизации  $V_2$  зависит от концентрации ионов в растворе:

$$V_2 = R_2 [A^+]^m \cdot [B^-]^n.$$

В момент установления равновесия  $V_1 = V_2$  или

$$h_2 \cdot [A^+]^m \cdot [B^-]^n = R_1 \cdot n.$$

Если вещество мало растворимо, поверхность его в насыщенном растворе практически неизменна, т. е.  $n = \text{const}$ , следовательно:

$$[A^+]^m \cdot [B^-]^n = \frac{R_1 \cdot n}{R_2} = \text{ПР},$$

где ПР – величина постоянная;  $[A^+]$ ,  $[B^-]$  – концентрации ионов в насыщенном растворе, моль/л;  $m$ ,  $n$  – стехиометрические коэффициенты.

Если  $f \neq 1$ , то предыдущее уравнение запишется в виде:

$$a_{A^+}^m \cdot a_{B^-}^n = [A^+]^m \cdot [B^-]^n \cdot f_{A^+}^m \cdot f_{B^-}^n = \text{ПР}_a.$$

Это выражение есть математическая запись правила произведения растворимости, которое формулируется следующим образом: *в насыщенном растворе мало растворимого соединения произведение активностей ионов этого соединения, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется произведением растворимости;*

Пользуясь правилом произведения растворимости, можно проводить различные расчеты. Например, рассчитать количество осадителя, необходимое для выделения осадка, значение рН начала и конца осаждения, количество растворителя, необходимое для полного растворения данного осадка, можно ответить на вопрос: будет ли в соответствующих условиях выпадать осадок из раствора и т. д.

Произведение растворимости для любого малорастворимого соединения можно вычислить, зная его растворимость (S) в определенных условиях. Растворимость малорастворимого соединения – это концентрация его в насыщенном растворе, выраженная в моль/л.

**Пример 23.** Вычислить  $PP_{AgCl}$ , зная, что насыщенный раствор при 25 °С содержит  $1,86 \cdot 10^{-3}$  г соли в 1 л.

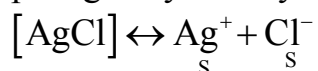
Решение.

Находим молярную концентрацию ( $C_M$ ) насыщенного раствора, молярная масса  $AgCl$  равна 143,3 г/моль, следовательно:

$$C_M = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} / 143,3 \text{ г/моль} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость  $AgCl$  в его насыщенном растворе равна  $1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л, т.е. концентрация ионов  $Ag^+$  и  $Cl^-$  равна  $1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

В насыщенном растворе  $AgCl$  существует равновесие:



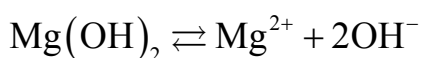
$$PP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S^2 = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}.$$

Примечание: если  $PP < 10^{-7}$ , то расчеты можно проводить без учета коэффициента активности.

Зная произведение растворимости, можно рассчитать растворимость малорастворимого соединения.

**Пример 24.** Найти растворимость  $Mg(OH)_2$  при 25 °С, если произведение растворимости равно  $6,0 \cdot 10^{-10}$ . В насыщенном растворе существует равновесие:

Решение.



$$PP = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 6,0 \cdot 10^{-10}.$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{4}}.$$

Растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  равна  $5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

### 6.8. Образование осадков

Осадок образуется, если произведение концентраций ионов в данном растворе равно или превышает значение произведения растворимости, т. е.  $[A^+]^m \cdot [B^-]^n \geq \text{ПР}$ .

**Пример 25.** Выпадает ли осадок при смешивании равных Объемов 0,001 моль/л растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ .

Решение.

При смешивании объем раствора возрастает вдвое и концентрация каждого из веществ уменьшится до  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Таковы же будут, очевидно, и концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в первый момент после смешивания растворов:  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Так как растворимость  $\text{CaSO}_4$  довольно велика, активности ионов существенно отличаются от концентраций.

Поэтому для расчетов необходимо использовать активность иона (не концентрацию). Активность, как известно, равна  $a = c \cdot f$ . Коэффициент активности находим, рассчитав ионную силу раствора.

Т. к.  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4}$ .

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2) = \frac{1}{2}(5 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 5 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2) = 20 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-3};$$

$$\lg f = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{20 \cdot 10^{-4}}}{1 + \sqrt{20 \cdot 10^{-4}}} = -0,086;$$

$$f = 0,82.$$

Зная  $f$ , найдем произведение активностей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе.

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f^2 = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,822 = 1,67 \cdot 10^{-7}$$

Произведение растворимости равно  $2,5 \cdot 10^{-5}$  и в данных условиях  $\text{CaSO}_4$  будет выпадать в осадок, т. к.  $1,67 \cdot 10^{-7} < 2,5 \cdot 10^{-5}$   $\text{CaSO}_4$  будет выпадать в осадок, если увеличить концентрации растворов до 1 моль/л

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,5 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_2 = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,822 = 0,25 \cdot 0,6724 = 0,167 = 1,67 \cdot 10^{-1}.$$

В данных условиях  $\text{CaSO}_4$  будет выпадать в осадок, т. к.  $1,67 \cdot 10^{-1} \gg 2,5 \cdot 10^{-5}$ . Пользуясь величиной произведения растворимости, можно вычислить, при каком рН начинается и заканчивается осаждение того или иного гидроксида.

**Пример 26.** Рассчитать рН начала и конца осаждения гидроксида хрома, если концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в растворе равна  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Решение.

Из уравнения  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$  можно вычислить концентрацию  $[\text{OH}^-]$ , при которой достигается произведение растворимости и начинается осаждение  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

$$\text{ПР} = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 5,4 \cdot 10^{-31}.$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{5,4 \cdot 10^{-31}}{2 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{27 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

$$\text{рОН} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 3 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{рОН} = 10 - 0,48 = 9,52; \quad \text{рН} = 14 - 9,52 = 4,48.$$

Таким образом, рН начала осаждения  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  равен 4,48.

Определим рН, при котором заканчивается осаждение. Осаждение иона можно считать практически полным в том случае, если концентрация его в растворе будет  $10^{-6}$  моль/л.

При концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , равной  $10^{-6}$  моль/л, значение  $[\text{OH}^-]$  должно составлять:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{[\text{Cr}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{5,4 \cdot 10^{-31}}{10^{-6}}} = \sqrt[3]{5,4 \cdot 10^{-25}} = 8,09 \text{ моль/л.}$$

$$\text{рОН} = 8,09;$$

$$\text{рН} = 14 - 8,09 = 5,91.$$

Полное осаждение  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  достигается при  $\text{рН} = 5,91$ .

### Итак, выделим основные моменты

1. Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ( $\Delta H_1 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ );

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ( $\Delta H_2 < 0$ ,  $\Delta S < 0$ );

с) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ( $\Delta H_3 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ( $Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) может быть положительным (эндотермическое рас-

творение) и отрицательным (экзотермическое растворение), причем  $\Delta H_3$  обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрасти или уменьшиться

2. Растворение протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ) вплоть до насыщения раствора. Когда  $\Delta H = T \Delta S$  (т. е.  $\Delta G = 0$ ) система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится **насыщенным**. В такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ.

3. Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ), поэтому, согласно уравнению Гиббса, самопроизвольному течению процесса в воде способствуют низкие температуры.

4. Молярность ( $C_M$ ) – это число молей вещества, растворенного в литре раствора

$$C_M (\text{молярность}) = \frac{\text{число молей растворенного вещества}}{\text{объем раствора (л)}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ля}}}.$$

5. Массовая доля растворенного вещества ( $\omega$ ) – это масса растворенного вещества в 100 г раствора.

$$\begin{aligned} \text{Массовая доля растворенного вещества } (\omega) &= \\ &= \frac{\text{масса компонента в растворе}}{\text{суммарная масса раствора}} \cdot 100 \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%. \end{aligned}$$

6. Молярная доля компонента (X) раствора определяется уравнением

$$\begin{aligned} X (\text{молярная доля}) &= \\ &= \frac{n (\text{число молей компонента})}{\sum n_{\text{компонентов р-ра}} (\text{суммарное число молей всех компонентов})} = \frac{n_{\text{молей комп.}}}{\sum n_{\text{комп. р-ра}}}. \end{aligned}$$

7. Молярная концентрация, или молярность, раствора (обозначается  $C_{\text{мл}}$ ) определяется как число молей растворенного вещества в килограмме растворителя, а размерность этой концентрации обозначается моль/кг

$$\begin{aligned} C_{\text{мл}} (\text{молярность}) &= \\ &= \frac{\text{число молей растворенного вещества}}{\text{масса растворителя (кг)}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля(г)}} \cdot 1000}. \end{aligned}$$

8. Нормальная концентрация, или нормальность раствора (обозначается  $C_N$ ) определяется числом эквивалентов вещества, растворен-

ного в одном литре раствора. Эквивалент определяется в соответствии с типом рассматриваемой реакции.

9. Титр (Т) – масса растворенного вещества в 1мл раствора (г/мл)

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}.$$

10. Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем.

11. Повышение температуры кипения раствора  $\Delta T_{\text{кип}}$  (относительно температуры кипения чистого растворителя) пропорционально числу растворенных частиц в расчете на моль молекул растворителя.

12. Понижение температуры затвердевания,  $\Delta T_{\text{затв}}$ , пропорционально моляльности раствора (по закону Рауля)

$$\Delta T_{\text{затв}} = K_{\text{затв}} \cdot C_{\text{мл}}.$$

13. Осмос представляет собой результат проникания молекул растворителя, но не растворенного вещества, через полупроницаемую мембрану из более разбавленного раствора в более концентрированный.

14. Сильными являются основания, образованные щелочными, щелочноземельными металлами и  $Tl^+$ , причем их сила возрастает с ростом атомной массы и радиуса катиона. Остальные основания – слабые.

15. Сила оснований уменьшается с увеличением заряда катиона. Таким образом, с учетом правил 1 и 2 основания  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  – довольно сильные, их сила уменьшается в этом ряду: основание  $Mg(OH)_2$  средней силы, а  $Be(OH)_2$  слабой силы.

16. Сила бескислородных кислот возрастает с уменьшением энергии связи  $H - E$  и уменьшением отрицательного заряда  $E^{n+}$ .

17. В случае кислородных кислот общей формулы  $H_nXO_m$  можно сформулировать несколько правил:

а) отношение последовательных констант диссоциации многоосновных кислот  $\frac{K_n}{K_{n-1}}$  составляет  $10^{-4} - 10^{-5}$ .

б) сила кислоты увеличивается с ростом  $(m - n)$  в формуле кислоты, что объясняется оттягиванием электронной плотности на атомы кислорода, несвязанные с атомами водорода, что увеличивает полярность связи  $H - O -$ ;

в) при одинаковых формулах кислот их сила уменьшается с увеличением радиуса центрального атома X.

18. Произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, участвующих в равновесии, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту равновесия.

19. Условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости.

20. Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион или оба вместе – способны образовывать с ионами воды слабо-диссоциирующие соединения, а это, в свою очередь, происходит тогда, когда катион – сильно поляризующий (катион слабого основания), а анион легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменяется рН среды. Если же катион образует сильное основание, а анион сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются.

21. Равновесия между различными фазами одной системы называют фазовыми, а описывают эти фазовые равновесия посредством фазовых диаграмм или диаграмм состояния.

22. Фазовая диаграмма позволяет установить условия равновесия между числом фаз, числом компонентов и числом степеней свободы (вариантностью) системы.

23. Фаза (Ф) – гомогенная (однородная по химическому составу и термодинамическим свойствам) часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела. Так, два нерастворимых друг в друге твердых вещества, как и две несмешивающиеся жидкости, образуют две фазы.

24. Компоненты (К) – химически индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования фаз системы.

25. Число компонентов определяется количеством индивидуальных веществ в системе за вычетом числа возможных между ними обратимых взаимодействий.

26. По числу компонентов системы делятся на одно-, двух-, трех- и многокомпонентные.

27. Степени свободы (С) – число параметров (температура, давление, состав системы), которые можно произвольно менять без изменения числа фаз в системе.

28. Правило фаз Гиббса: в изолированной равновесной системе число степеней свободы равно числу компонентов системы плюс два минус число фаз ( $C = K + 2 - \Phi$ ).

### **Вопросы и задания к семинару по теме «Растворы»**

1. Три основных процесса растворения как совокупности физических и химических явлений.

2. Что такое растворимость вещества, зависимость растворимости от температуры давления и др. факторов?



3. Способы выражения концентрации раствора.
4. Для каких систем применимо правило произведения растворимости?
5. Как читается правило произведения растворимости?
6. Что такое растворимость малорастворимого соединения и в чем она выражается?
7. Каковы условия образования осадка, согласно правилу произведения растворимости?
8. Каковы условия растворения осадка?
9. Условие полного осаждения иона в виде малорастворимого соединения?
10. Какое явление называется солевым эффектом? Объясните на примере.
11. Как влияет на растворимость осадков электролит, содержащий одноименный ион с одним из ионов осадка? Дайте полное объяснение.
12. Что такое коллигативные свойства растворов неэлектролитов?
13. Понижение давления пара растворителя над раствором,  $\Delta P$  (закон Рауля).
14. От чего зависит повышение температуры кипения раствора?
15. Как понизить температуру замерзания раствора?
16. Осмос как результат проникания молекул растворителя, но не растворенного вещества, через полупроницаемую мембрану из более разбавленного раствора в более концентрированный.
17. Обменные реакции в растворах электролитов.
18. Что такое ионное произведение воды?
19. Водородный показатель.
20. Произведение растворимости
21. Условие образования осадка.
22. Гидролиз солей.
23. Напишите уравнения реакций гидролиза по катиону для солей:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .
24. Напишите уравнения реакций гидролиза по аниону для солей:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ .
25. Напишите уравнения реакций гидролиза по катиону и аниону для солей:  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .
26. Вывод  $\text{pH}$ ,  $k$ ,  $K_{\text{гидр}}$  для случая, когда гидролиз идет по аниону.
27. Как меняется степень гидролиза с разбавлением, нагреванием? Поясните, исходя из соответствующих формул.
28. Вывод  $\text{pH}$ ,  $k$ ,  $K_{\text{гидр}}$  для случая, когда гидролиз идет по катиону.
29. Что произойдет с гидролизом, если повысить концентрацию соли ввести кислоту или щелочь?

30. Количественные характеристики гидролиза.
31. Равновесие в гетерогенных системах.

### Задания для самостоятельной работы

1. Чему равно осмотическое давление 0,5 М раствора глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  при 25 °С?
2. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы  $C_6H_{12}O_6$  в 350 г  $H_2O$  при 293 К. Плотность раствора считать равной единице.
3. Сколько граммов глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  должно находиться в 0,5 л раствора, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было таким же, как раствора, в 1 л которого содержится 9,2 г глицерина  $C_3H_5(OH)_3$ ?
4. К 100 мл 0,5 М водного раствора сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$  добавлено 300 мл воды. Чему равно осмотическое давление полученного раствора при 25 °С?
5. При 25 °С осмотическое давление некоторого водного раствора равно 1,24 МПа. Вычислить осмотическое давление раствора при 0 °С.
6. При 25 °С осмотическое давление раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 мл раствора, равно 0,70 кПа. Найти молекулярную массу растворенного вещества.
7. При 20 °С смешивают 1 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 243,4 кПа, с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 486,8 кПа. Найти осмотическое давление смешанного раствора.
8. Имеется раствор вещества данной концентрации и плотности (см. варианты в табл. 6.11).
  - 8.1. Определите молярную концентрацию вещества (С), молярную концентрацию эквивалентов вещества ( $C_{экв}$ ), массовую долю растворенного вещества ( $\omega$ ) в процентах, молярность вещества ( $C_m$ ) в растворе.
  - 8.2. Рассчитайте ионную силу раствора ( $I_m$ ) и определите молярные коэффициенты активности ( $\gamma$ ) ионов вещества (см. приложение). Рассчитайте активность ионов и активность электролита вещества.
  - 8.3. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения процесса гидролиза по I степени.
  - 8.4. Укажите, как будет меняться pH раствора при нагревании и почему?
  - 8.5. Рассчитайте константу гидролиза ( $K_r$ ) (см. прил.), степень гидролиза ( $\alpha$ ), pH раствора и назовите индикатор для определения среды.

Таблица 6.11

## Варианты заданий

№ Ва- рианта	Задание 1					Задание 2	
	Вещество	Р г/мл	Концентрация х 10			Вещество	С Моль/л
			С экв моль/л	ω %	С моль/л		
1	AlCl <sub>3</sub>	1,09		10		HCN	0,1
2	AgNO <sub>3</sub>	1,19	1,4			H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2
3	CdSO <sub>4</sub>	1,10		10		CH <sub>3</sub> COOH	0,3
4	CuSO <sub>4</sub>	1,04			0,26	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,4
5	FeSO <sub>4</sub>	1,21		20		NH <sub>4</sub> OH	0,2
6	NH <sub>4</sub> Cl	1,29			0,54	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0,2
7	NaCH <sub>3</sub> COO	1,02		4		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1
8	NiSO <sub>4</sub>	1,21	2,8			NH <sub>4</sub> OH	0,5
9	ZnSO <sub>4</sub>	1,11		10		H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,2
10	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,17			4,78	HClO <sub>4</sub>	0,4
11	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,12		20		HNO <sub>2</sub>	0,1
12	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,25	4,3			NH <sub>4</sub> OH	0,1
13	Na <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,02		10		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,1
14	AlCl <sub>3</sub>	1,15			1,38	H <sub>2</sub> S	0,5
15	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,50		50		NH <sub>4</sub> OH	0,3
16	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,33	2,78			H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,1
17	KNO <sub>2</sub>	1,16			3,3	CH <sub>3</sub> COOH	0,2
18	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,33		69		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1
19	Na <sub>2</sub> S	1,21			3,1	NH <sub>4</sub> OH	0,6
20	FeCl <sub>3</sub>	1,66	7,2			HCOOH	0,1
21	AlCl <sub>3</sub>	1,09		10		HCN	0,1
22	CuSO <sub>4</sub>	1,04			0,26	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,4
23	NH <sub>4</sub> Cl	1,29				H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0,2
24	AgNO <sub>3</sub>	1,19	1,4			H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2
25	ZnSO <sub>4</sub>	1,11		10		H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,2
26	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,25	4,3			NH <sub>4</sub> OH	0,1
27	AlCl <sub>3</sub>	1,15			1,38	H <sub>2</sub> S	0,5
28	KNO <sub>2</sub>	1,16			3,3	CH <sub>3</sub> COOH	0,2
29	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,33		69		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1
30	FeCl <sub>3</sub>	1,66	7,2			HCOOH	0,1

1. Растворимость Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> при t = 25 °C равна  $1,31 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Вычислить ПР<sub>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></sub>.

Ответ: ПР =  $9 \cdot 10^{-12}$ .

2. Произведение растворимости  $\text{SrSO}_4$  равно  $3,2 \cdot 10^{-7}$ . Вычислить растворимость этой соли.

Ответ:  $5,29 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

3. Произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  равно  $1 \cdot 10^{-11}$ . Найти равновесные концентрации  $[\text{Ag}^+]$  и  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  в насыщенном растворе.

Ответ:  $[\text{Ag}^+] = 2,15 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,07 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

4. Вычислить растворимость  $\text{AgCl}$  в растворе  $\text{NaNO}_3$  ( $C = 0,05$  моль/л).

Ответ:  $2,04 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

5. Вычислить растворимость  $\text{AgCNS}$  в чистой воде и в растворе  $\text{NH}_4\text{CNS}$  ( $C = 0,05$  моль/л).

Ответ:  $8/3 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $2,8 \cdot 10^{-12}$  моль/л.

6. Выпадает ли осадок  $\text{AgCl}$ , если к 5 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  ( $C = 0,1$  моль/л) прибавить 5 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $C = 0,1$  моль/л).

Ответ: осадок выпадает.

7. При каком значении pH начинается выпадение гидроксида алюминия из раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $C = 0,1$  моль/л) при действии  $\text{NH}_4\text{OH}$ ? При каком pH будет достигнуто практически полное, осаждение?

Ответ: 1) pH = 3,4; 2) pH = 5,4.

8. Вычислить растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в растворе  $\text{HCl}$  ( $C = 0,1$  моль/л).

Ответ: 0,04 моль/л.

9. Вычислить растворимость  $\text{BaCO}_3$  в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $C = 0,1$  моль/л).

Ответ: 0,1 моль/л.

10. Вычислить растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $C = 0,1$  моль/л).

Ответ:  $2,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

11. Раствор, в 100 мл которого находится 2,30 г вещества, обладает при 298 К осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молекулярную массу веществ.

12. Сколько молей неэлектролита должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление при 25 °С было равно 2,47 кПа?

13. В 1 мл раствора содержится 1018 молекул растворенного неэлектролита. Вычислить осмотическое давление раствора при 298 К.

14. Чему равно при 0 °С осмотическое давление раствора, содержащего моль глицерина в 22,4 л  $\text{H}_2\text{O}$ : а) 1,01–102 кПа; б)  $1,01 \cdot 10^5$  кПа; в) 760 мм рт. ст.?

15. Чему равно при 273 К осмотическое давление раствора, содержащего одновременно 0,25 моля спирта и 0,25 моля глюкозы в 2 л  $\text{H}_2\text{O}$ : а) 760 мм рт. ст.; б) 380 мм рт. ст.; в) 4256 мм рт. ст.?

16. Как соотносятся осмотические давления при 273 К, если в 250 мл воды растворено 5 г спирта  $C_2H_5OH$  ( $P_1$ ), 5 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  ( $P_2$ ), 5 г сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ( $P_3$ ): а)  $P_3 > P_2 > P_1$ ; б)  $P_1 > P_2 > P_3$ ?

17. Чему равно отношение масс формалина  $HCHO$  и глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ , которые содержатся в равных объемах растворов, обладающих при данной температуре одинаковым осмотическим давлением: а) 1: 1; б)  $M(HCHO): M(C_6H_{12}O_6)$ ?

18. Сколько молей неэлектролита должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление при 0 °С было равно 2,27 кПа (17 мм рт. ст.): а) 0,001 моля; б) 0,01 моля; в) 0,1 моля?

19. Какова молярность раствора неэлектролита, если при 0 °С его осмотическое давление равно 2,27 кПа: а) 0,1 моль/л; б) 0,01 моль/л; в) 0,001 моль/л?

20. При какой температуре кристаллизуется водный раствор, содержащий  $3 \cdot 10^{23}$  молекул неэлектролита в 250 г  $H_2O$ : а) 273 К; б) 269,28 К; в) 271,14 К?

21. Как соотносятся температуры кристаллизации 0,1 %-ных (по массе) растворов глюкозы ( $t_1$ ;  $M=180$ ) и альбумина ( $t_2$ ;  $A_f = 68000$ ): а)  $t_1 > t_2$ ; б)  $t = t_2$ ; в)  $t_1 < t_2$ ?

22. Определите pH, pOH и  $[OH^-]$  в растворе соляной кислоты с концентрацией 0,001 М.

23. Укажите и объясните, какие соли из приведенных ниже будут подвергаться гидролизу, а какие нет: а)  $BaCl_2$ , б)  $ZnCl_2$ , в)  $NaNO_3$ , г)  $NH_4NO_2$ , д)  $KHSO_4$ , е)  $Fe_2(SO_4)_3$ . Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза. Укажите pH среды в растворах этих солей.

24. Какое значение имеет водный раствор хлорида меди? Ответ подтвердите уравнениями реакций в молекулярной и ионной формах.

25. Предложите три способа усиления гидролиза в растворе  $Al(NO_3)_3$ . Ответ поясните реакциями.

26. Водный раствор сульфида натрия ( $Na_2S$ ) имеет щелочную среду. Объясните почему. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах.

27. Перечислите способы усиления гидролиза соли  $Na_2CO_3$ . Ответ поясните реакциями в молекулярной и ионной формах.

28. Какие процессы будут происходить при смешивании водных растворов сульфида натрия и хлорида алюминия? Составьте уравнения реакций.

29. В растворе какой соли самая высокая концентрация ионов  $H^+$ : а)  $Na_2SO_4$ , б)  $NaCl$ , в)  $N_2SO_3$ , г)  $ZnCl_2$ ? Составьте молекулярные и ионные уравнения происходящих реакций гидролиза.

## МОДУЛЬ 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### Теоретическая часть

Электрохимия изучает химические реакции, которые непосредственно связаны с направленным перемещением электрических зарядов. Отметим следующие особенности электрохимических реакций:

- они относятся к числу окислительно-восстановительных реакций;
- протекают только в пограничной области и таким образом имеют около электродный химический процесс. При этом всегда на аноде идет реакция окисления а на катоде – восстановления;
- при их протекании наблюдается взаимопревращение электрической и химической энергии.

Электрохимия – раздел химии посвященный изучению:

- явлений возникновения электрического тока в результате окислительно-восстановительных реакций на электродах;
- химических процессов обусловливаемых действием электрического тока на вещества.

В соответствии с указанным электрохимию можно подразделить на два основных раздела:

- учение о химических источниках электрической энергии (гальванические элементы и аккумуляторы);
- учение о химическом действии электрического тока (электролиз и гальванотехника).

#### 7.1. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными (ОВР) называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Под степенью окисления ( $w$ ) понимают стехиометрическую валентность со знаком «+» или «-». Знак «+» приписывают более электроположительному элементу (металлу), а «-» более электроотрицательному (неметаллу). Окисление-восстановление – это единый, взаимосвязанный процесс.

*Окисление соответствует увеличению степени окисления элемента, а восстановление – её уменьшению.* Степень окисления простых ионов совпадает с их зарядом  $K^+$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cl^-$  и т. д. Степень окисления сложного иона совпадает с его зарядом  $(NH_4)^+$ ,  $(SO_4)^{2-}$ , и т. д. Степень

окисления атома внутри сложного иона или молекулы прямо не связана с зарядом на этом атоме.

Например, заряд атома Cr в молекулах  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  равен 1,9; 1,3 и 0,2 заряда электрона (со знаком «+»), а степени окисления +2, +3 и +6 соответственно. Нахождение степени окисления основывается на следующем правиле: сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе равна заряду этого иона. Атом, находящийся в высшей степени окисления, может быть только окислителем, если он находится в низшей степени окисления – только восстановителем, а если он обладает промежуточной степенью окисления, то может быть и окислителем, и восстановителем. Например:  $\text{N}^{+5}$  ( $\text{HNO}_3$ )  $\text{S}^{+6}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) проявляют только окислительные свойства (высшая степень окисления);  $\text{N}^{+4}$  ( $\text{NO}_2$ )  $\text{S}^{+4}$  ( $\text{SO}_2$ ) проявляют окислительные и восстановительные свойства (промежуточные степени окисления);  $\text{N}^{-3}$  ( $\text{NH}_3$ ),  $\text{S}^{-2}$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ) проявляет только восстановительные свойства (низшие степени окисления).

**Пример 1.** Исходя из степеней окисления (w) азота, серы и марганца в соединениях  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение.

Степень окисления (w) N в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), +3 (промежуточная), +5 (высшая); (w)S соответственно равна: +4 (промежуточная), +6 (высшая); (w)Mn соответственно равна: +4 (промежуточная), +7 (высшая). Отсюда  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  – только восстановители;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  – только окислители;  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  – окислители и восстановители.

Стехиометрическая валентность ( $V_{\text{стх}}$ ) определяется как частное от деления атомной массы (A) на массу эквивалента (Э) данного атома, т. е. это число эквивалентов в атоме  $V_{\text{стх}} = A / M_{\text{Э}}$ .

**Пример 2.** Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а)  $\text{H}_2\text{S}$  и HI; б)  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; в)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ ?

Решение:

а) степень окисления S в  $\text{H}_2\text{S}$  равна -2, а I в HI равна -1. Так как и сера, и йод находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут;

б) в  $\text{H}_2\text{S}$   $\omega(\text{S}) = -2$  (низшая); в  $\text{H}_2\text{SO}_3$   $\omega(\text{S}) = +4$  (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем  $\text{H}_2\text{SO}_3$

является в этом случае окислителем;  $\text{H}_2\text{S}$  – восстановителем, а продуктом может быть  $\text{S}$  ( $\omega = 0$ );

в) в  $\text{H}_2\text{SO}_3$   $\omega(\text{S}) = +4$  (промежуточная); в  $\text{HClO}_4$   $\omega(\text{Cl}) = +7$  (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в этом случае будет проявлять восстановительные свойства, а продуктами могут быть  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ .

Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения окислительно-восстановительной реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Применяют два метода составления уравнений для реакций окисления-восстановления: метод баланса степеней окисления и метод полуреакций.

*Метод баланса степеней окисления.* Для нахождения коэффициентов учитывают правило, согласно которому общее изменение степеней окисления в реакции равно нулю, то есть повышение степени окисления восстановителя равно ее понижению у окислителя.

**Пример 3.** Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:



Решение.

Вычисляем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в уравнениях:

восстановитель  $5 | \text{P}^{+3} \rightarrow \text{P}^{+5}; \Delta\omega = (+5) - (+3) = +2$  процесс окисления;

окислитель  $2 | \text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2} \Delta\omega = (+2) - (+7) = -5$  процесс восстановления.

Изменение степеней окисления ( $\Delta\omega_{\text{в}}$ ) восстановителя должно быть равно изменению степени окисления ( $\Delta\omega_{\text{ок}}$ ) окислителя. Общее наименьшее кратное для изменения степеней окисления  $\Delta\omega_{\text{в}}$  и  $\Delta\omega_{\text{ок}}$  равно десяти. Разделив это число на 5, получим коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 4.** Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, принимая максимальное восстановление последней.

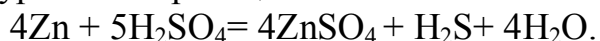


Решение.

Цинк, как любой металл, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как р-элемента VI А группы равна -2. Цинк как металл II В группы имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в уравнениях:

восстановитель  $4 | \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2}; \Delta\omega = +2$  процесс окисления;  
окислитель  $1 | \text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{-2}; \Delta\omega = -8$  процесс восстановления.

Составляем уравнение реакции



Перед  $\text{H}_2\text{SO}_4$  стоит коэффициент 5, а не 1, так как четыре молекулы кислоты идут на связывание четырех ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (то есть  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – и окислитель, и среда реакции).

При повышении степени окисления протекает процесс окисления, а само вещество является восстановителем. При понижении степени окисления протекает процесс восстановления, а само вещество является окислителем.

Далее по балансу атомов водорода определяют число моль воды. Для проверки правильности подобранных коэффициентов подсчитывают баланс кислорода.

*Метод полуреакций.* В тех случаях, когда реакция протекает в водном растворе (расплаве), при составлении уравнений исходят не из изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, а учитывают форму существования веществ в растворе (простой или сложный ион, атом или молекула нерастворенного или слабодиссоциирующего в воде вещества). В этом случае при составлении ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций следует придерживаться той же формы записи, которая принята для ионных уравнений обменного характера, а именно: малорастворимые, малодиссоциированные и газообразные соединения следует писать в молекулярной форме, а ионы, не изменяющие своего состояния, – исключать из уравнения.

Метод полуреакций точнее отражает истинные изменения веществ в процессе окислительно-восстановительных реакций и облегчает составление уравнений этих процессов в ионно-молекулярной форме.

Поскольку из одних и тех же реагентов могут быть получены разные продукты в зависимости от характера среды (кислотного, щелочного, нейтрального) для таких реакций в ионной схеме, кроме частиц, выполняющих функции окислителя и восстановителя, обязательно указы-

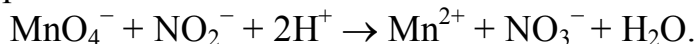
вается частица, характеризующая реакцию среды (то есть ион  $\text{H}^+$  или ион  $\text{OH}^-$ , или молекула  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Пример 5.** Используя метод полуреакций, расставьте коэффициенты в реакции



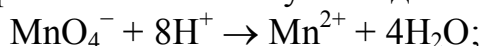
Решение.

Записываем реакцию в ионном виде как

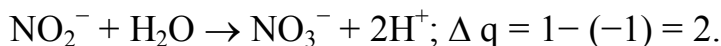


( $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  остаются без изменения, поэтому в ионной схеме их не указывают). Из ионной схемы видно, что перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  превращается в  $\text{Mn}^{2+}$  и при этом освобождаются четыре частицы кислорода.

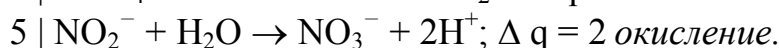
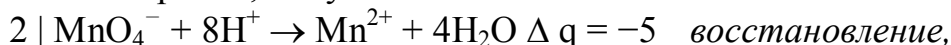
В кислой среде каждая освобождающаяся частица кислорода связывается с  $2\text{H}^+$  с образованием молекулы воды. Отсюда следует



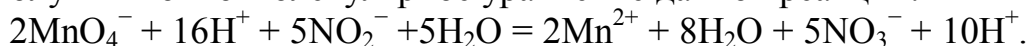
Находим разницу зарядов  $\Delta q = +2 - 7 = -5$  (знак «-» показывает, что протекает процесс восстановления). Для второго процесса, превращения  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{NO}_3^-$ , недостающий кислород берется из воды, и в результате образуется избыток ионов  $\text{H}^+$



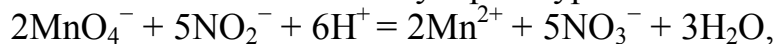
Таким образом, получаем



Умножая члены первого уравнения на 2, а второго на 5 и складывая их, получим ионно-молекулярное уравнение данной реакции:



Сократив одинаковые частицы в левой и правой части уравнения, получаем окончательно ионно-молекулярное уравнение



по ионному уравнению составляем молекулярное уравнение



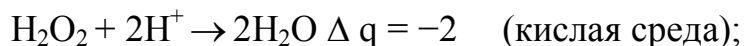
В щелочной и нейтральных средах можно руководствоваться следующими правилами.

В щелочной среде каждая освобождающаяся частица кислорода соединяется с одной молекулой воды, образуя два гидроксид-иона ( $2\text{OH}^-$ ), а каждая недостающая — берется из  $2\text{OH}^-$ -ионов с образованием одной молекулы воды.

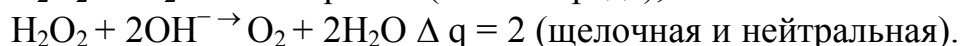
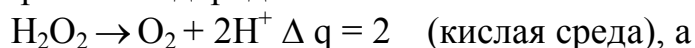
В нейтральной среде каждая освобождающаяся частица кислорода соединяется с одной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , образуя  $2\text{OH}^-$ -иона, а каждая не-

достающая берется из воды с освобождением двух ионов водорода ( $2\text{H}^+$ ).

Если в окислительно-восстановительной реакции участвует перекись водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), надо учитывать роль  $\text{H}_2\text{O}_2$  в конкретной реакции. В  $\text{H}_2\text{O}_2$  кислород находится в промежуточной степени окисления ( $-1$ ), поэтому перекись водорода в окислительно-восстановительных реакциях проявляет окислительно-восстановительную двойственность. В тех случаях, когда  $\text{H}_2\text{O}_2$  является *окислителем*, полуреакции имеют следующий вид:



Если перекись водорода является *восстановителем*, то



### Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций.

*Межмолекулярные* окислительно-восстановительные реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ. Реакция, рассмотренная в примере 5 относится к этому типу.

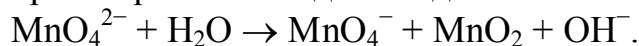
*Реакции самоокисления-самовосстановления* (диспропорционирования, дисмутации). В этом случае степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается. Реакции диспропорционирования характерны для соединений или элементов веществ, соответствующих одной из промежуточных степеней окисления элемента.

**Пример 6.** Используя метод полуреакций, уравнять реакцию

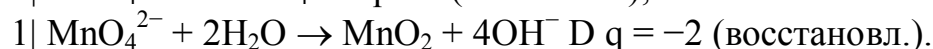
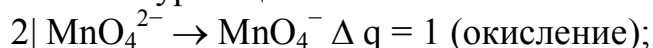


Решение.

При решении используем метод полуреакций, рассмотренный выше. Реакция протекает в нейтральной среде. Составляем ионную схему реакции, учитывая при этом, что  $\text{H}_2\text{O}$  является слабым электролитом, а  $\text{MnO}_2$  – малорастворимый в воде оксид



Записываем полуреакции:



Умножаем на коэффициенты и складываем обе полуреакции, получаем суммарное ионное уравнение



Молекулярное уравнение будет



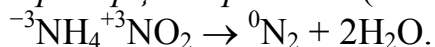
В этом случае  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  является одновременно и окислителем, и восстановителем.

*Внутримолекулярные* окислительно-восстановительные реакции – это реакции, при которых степень окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества. По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений. Например, в реакции



изменяет степень окисления азот ( $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+4}$ ) и атом кислорода ( $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{O}_2^0$ ), находящиеся внутри молекулы  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента, то есть обратные ранее рассмотренным, являются процессами *контрдиспропорционирования* (коммутации), например



Так как окислительно-восстановительные реакции сопровождаются переносом заряда, то их можно осуществлять действием электрического тока и, наоборот, получать электрический ток за счет их протекания.

## **7.2. Электродные потенциалы и электродвижущие силы. Стандартный водородный электрод**

Если же процессы окисления и восстановления пространственно разделить, то любую окислительно-восстановительную реакцию можно использовать для получения электрической энергии. Такие устройства называют химическими источниками тока (ХИТ). Простейший ХИТ – гальваническая ячейка (рис. 7.1) – представляет собой сосуды, в которых два электрода, помещенные в раствор соответствующих электролитов, соединены солевым мостиком (проводником второго рода, представляющим собой стеклянную трубку, заполненную раствором такого электролита, катионы и анионы которого характеризуются одинаковой подвижностью. При замыкании внешней цепи проводником первого рода начинается окислительно-восстановительная реакция, о чем свидетельствует возникновение электродвижущей силы (ЭДС).

В проводниках второго рода носителями заряда служат ионы, в отличие от электронов в проводниках первого рода.

Реакция  $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$  в электрохимическом варианте является основой гальванического элемента Даниэля-Якоби, схема которого отражает современную систему обозначений для гальванических элементов.

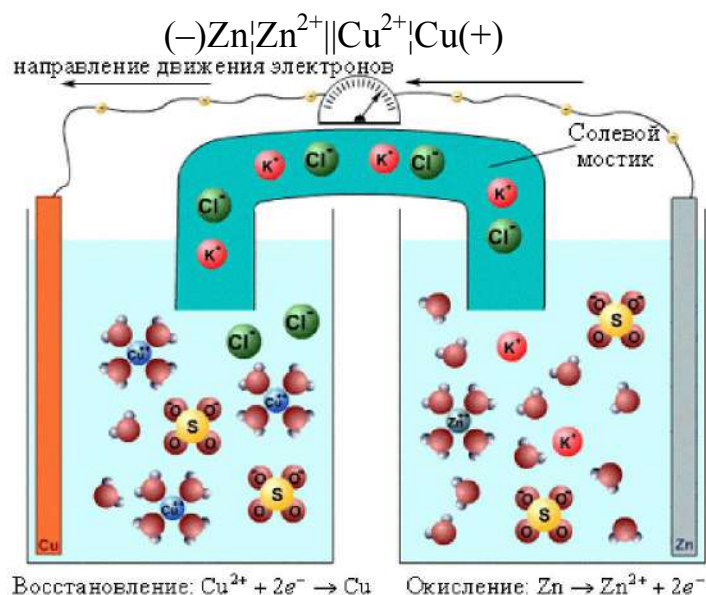


Рис. 7.1. Гальванический элемент Даниэля–Якоби

Слева записывается анод  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ , на котором возникает избыток электронов и происходит процесс окисления – отрицательный полюс (–). Справа – катод  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  – электрод с недостатком электронов, положительный полюс (+). Одна вертикальная черта изображает фазовый раздел между металлом и раствором электролита. Двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного.

Электроны по внешнему участку цепи, металлическому проводнику, переходят от отрицательного полюса к положительному. Внешнюю цепь на схеме не изображают. В круглых скобках знаками плюс и минус обозначают полюсы электродов.

Рассмотрим системы металл–растворитель и металл–электролит. В этих гетерогенных системах в зависимости от природы металла и электролита возможен переход ионов металла в раствор или ионов металла из раствора на поверхность металла. Эти процессы определяются отношением энтальпии отрыва иона от кристаллической решетки металла ( $\Delta H_{\text{реш}}$ ) и энтальпии сольватации этого иона  $\text{M}^{n+} \cdot \text{solv}(\Delta H_{\text{solv}})$ .

В результате на фазовой границе металл–электролит устанавливается равновесие  $\text{M} + \text{solv} = \text{M}^{n+} \cdot \text{solv} + ne^-$ .

Если концентрация ионов металла в растворе меньше равновесной, то при погружении металла в раствор равновесие смещается вправо, что приводит к отрицательному заряду на металле по отношению к раствору. Если малоактивный металл погружен в раствор соли с концентрацией больше равновесной, то происходит переход ионов из раствора на металл, заряженный положительно (рис. 7.2). В любом случае возни-

кает двойной электрический слой и появляется разность электрических потенциалов, или гальвани-потенциал.

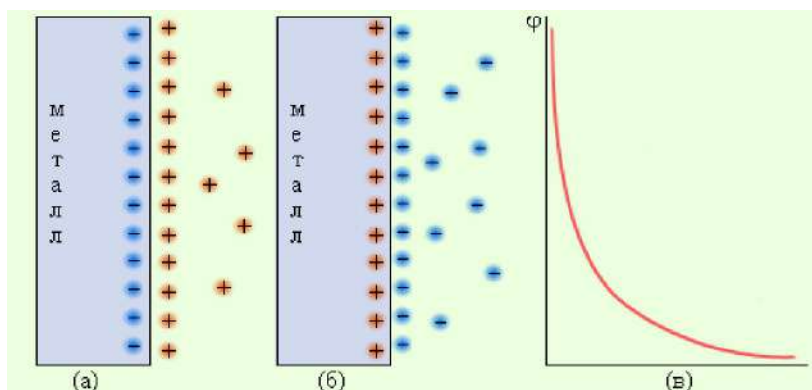
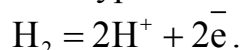


Рис. 7.2. Схема двойного электрического слоя (а) и (б);  
распределение заряда в объеме электролита (в)

Система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита, называется электродом, то есть *электроды в электрохимии* – это системы из двух токопроводящих тел: проводников 1 и 2 рода. Абсолютное значение разности потенциалов на границе двух фаз разной природы металл-электролит измерить нельзя, однако можно измерить разность потенциалов двух различных электродов.

Значения электродных потенциалов определяются относительно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой. Таким эталонным электродом выбран водородный в стандартных условиях. Его устройство таково: платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , обдувается струей газообразного водорода под давлением 100 кПа; при этих условиях и при  $T = 298 \text{ К}$   $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ .

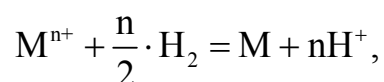
Платиновая чернь адсорбирует водород, который электрохимически взаимодействует с  $\text{H}^+$  по уравнению



Для гальванического элемента



в котором протекает окислительно-восстановительная реакция



запишем уравнение изотермы

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{M}^{n+}} \cdot a_{\text{H}_2}^{n/2}}.$$

Учитывая, что для стандартного водородного электрода активности ионов  $H^+$  и газа  $H_2$  равны 1, а  $\Delta G = -nFE$ , после преобразования получим уравнение Нернста для электродного процесса

$$E_{M^+/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{a_{M^{n+}}}{a_M}. \quad (7.1)$$

В этом уравнении:  $E$  – ЭДС реакции;  $n$  – число электронов, участвующих в электронной реакции;  $F$  – *число Фарадея*.

Уравнение (7.1) выражает зависимость электродного потенциала от окисленной формы реагента (оф),  $a_M$  – активность его восстановленной формы (вф), уравнение Нернста можно записать в следующем виде:

$$E_{\text{оф/вф}} = E_{\text{оф/вф}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{a_{\text{оф}}}{a_{\text{вф}}}. \quad (7.2)$$

Перейдя от натуральных логарифмов к десятичным и подставив численные значения  $F$ ,  $R$  и  $T = 298 \text{ K}$ , получим удобную для расчетов форму уравнения Нернста:

$$E_{\text{оф/вф}} = E_{\text{оф/вф}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{оф}}}{a_{\text{вф}}}. \quad (7.3)$$

Активность твердого вещества ( $a_{\text{ТВ}}$ ) принимается равной единице, поэтому в случае рассматриваемого нами металлического электрода ( $a_M$ ) уравнение Нернста упрощается и имеет вид

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{M^{n+}}. \quad (7.4)$$

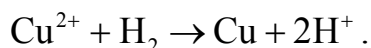
Потенциал электрода, как видно из этого уравнения, зависит от активности ионов  $a_{M^{n+}}$  которые являются потенциалопределяющими. Разность потенциалов стандартного водородного электрода и какого-нибудь другого электрода, измеренная при стандартных условиях, называется стандартным электродным потенциалом и обозначается  $E^0$ .

Следует подчеркнуть:

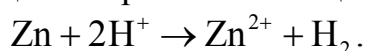
- что уравнение Нернста отдельного электрода условились писать для процесса восстановления независимо от того, в какую сторону сдвинуто равновесие, то есть под знаком логарифма в уравнении Нернста в числителе стоит окисленная форма реагента, в знаменателе – восстановленная;
- в дробном индексе при  $E$  и  $E^0$  над чертой ставится окисленная форма полуюэлемента, под чертой – восстановленная;
- активности твердых веществ в уравнение Нернста не входят.

Значения некоторых стандартных окислительно-восстановительных потенциалов гальванических элементов, расположенных в порядке их возрастания, представлены в таблице 7.1.

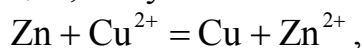
Положительный окислительно-восстановительный потенциал электрода  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  ( $E^0 = +0,34 \text{ В}$ ) показывает, что в стандартных условиях водород окисляется ионами меди, медный электрод по отношению к водороду является катодом, электроны по внешней цепи переходят от водорода к меди



Отрицательный потенциал  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$  ( $E^0 = -0,76 \text{ В}$ ) означает, что в стандартных условиях цинковый электрод может быть только анодом, его окислительные функции по отношению к водородному электроду  $2\text{H}^+ | \text{H}_2$  отрицательные. Цинк здесь восстанавливает катионы водорода, электроны во внешней цепи перетекают от цинка к водороду



Суммируя эти реакции, получим:



то есть электрод с более положительным значением стандартного электродного потенциала является окислителем по отношению к электроду с менее положительным значением  $E^0$ .

### 7.3. Классификация электродов

Многочисленные химические источники тока могут быть составлены из двух электродов (полуэлементов, электродных пар). По типу потенциалоопределяющей реакции (окислительно-восстановительного электродного процесса) электроды делят на электроды первого рода, второго рода (электроды с электрохимической реакцией) и ионоселективные (без электрохимической реакции) (рис. 7.3).

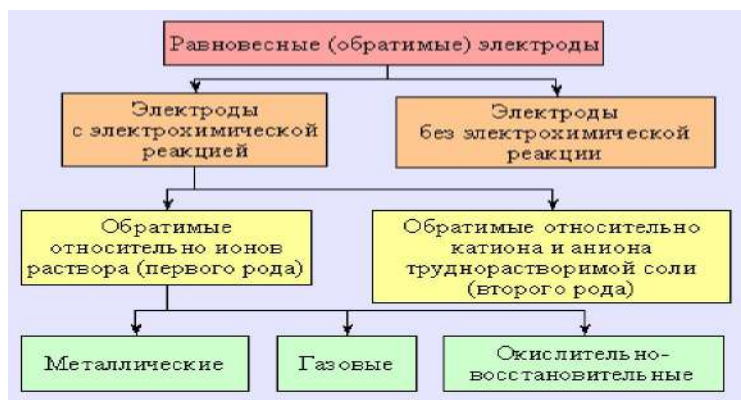


Рис. 7.3. Классификация равновесных (обратимых) электродов

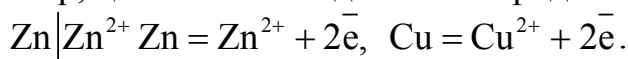


## Электроды первого рода

К *электродам первого рода* относятся электроды, в уравнение Нернста которых под знаком логарифма входят активности веществ, участвующих в электродной реакции. Потенциал таких электродов меняется с изменением концентрации реагентов. Электродами первого рода являются:

1. Электроды, состоящие из элементарного вещества, находящегося в контакте с раствором, содержащим его собственные ионы.

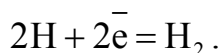
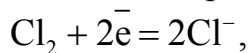
2. Металлический электрод – металл, погруженный в раствор своей соли  $M|M^{n+}$ , например, цинковый и медный электроды



Металлический электрод обратим по отношению к катиону. Его электродный потенциал

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{M^{n+}}.$$

3. Газовый электрод в качестве одного из компонентов электродной пары содержит газ ( $H_2$ ,  $Cl_2$  и др.), адсорбированный на химически инертном проводнике первого рода (обычно платина, покрытая платиновой чернью). При контакте адсорбированного газа с раствором собственных ионов устанавливается равновесие. Для хлорного и *водородного электродов* это равновесие можно представить уравнениями



Соответствующие им уравнения Нернста имеют вид:

$$E_{Cl_2/2Cl^{-}} = E_{Cl_2/2Cl^{-}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{Cl_2}}{a_{Cl^{-}}^2},$$

$$E_{2H^{+}/H_2} = E_{2H^{+}/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{H^{+}}^2}{a_{H_2}}.$$

Очевидно, что их электродный потенциал зависит от давления и активности (концентрации) ионов в растворе.

*Редокс-электроды* состоят из электрохимически инертного проводника (платины, графита и т. д.), погруженного в раствор, в котором находятся окисленная и восстановленная формы потенциалоопределяющего вещества. Такой инертный проводник способствует передаче электронов от восстановителя к окислителю через внешнюю цепь. Примерами таких электродов могут служить редокс-электроды с ионами в различных степенях окисления:  $(Pt)Sn^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $(Pt)Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ .

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}},$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}$$

### Электроды второго рода

*Электроды второго рода* представляют собой металлические электроды, покрытые слоем труднорастворимой соли того же металла. При погружении в раствор соли одноименного аниона его потенциал будет определяться активностью иона в растворе.

1. Хлорсеребряный электрод (ХСЭ)  $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$  представляет собой серебряный проводник, покрытый твердым  $\text{AgCl}$ , который погружен в насыщенный раствор  $\text{KCl}$ .

Серебро электрохимически взаимодействует со своим ионом

$$\begin{aligned} \text{Ag}^+ + \bar{e} &= \text{Ag}, \\ E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Однако в присутствии труднорастворимого  $\text{AgCl}$  активность ионов серебра очень мала и ее трудно определить. Но активность ионов  $\text{Ag}^+$  связана с легко задаваемой в данной системе активностью ионов  $\text{Cl}^-$  произведением растворимости хлорида серебра  $\text{PP}_{\text{AgCl}}$

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{PP}_{\text{AgCl}},$$

откуда

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}},$$

Подставляя это выражение в (7.5), получим:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

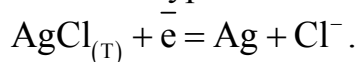
и, обозначив:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} = E_{\text{ХСЭ}}^0,$$

получим уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода

$$E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ХСЭ}}^0 - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

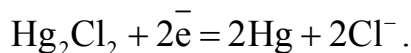
Потенциалопределяющими являются ионы хлора, а электродный процесс может быть представлен уравнением



2. Каломельный электрод (КЭ)  $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$  – это ртуть, находящаяся в контакте с пастой из смеси ртути и каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , которая, в свою очередь, соприкасается с насыщенным раствором  $\text{KCl}$ .

Принцип действия каломельного электрода тот же, что и хлорсеребряного.

Электродная реакция сводится к восстановлению каломели до металлической ртути



Потенциал каломельного электрода определяется активностью ионов хлора как

$$E_{\text{КЭ}} = E_{\text{КЭ}}^0 - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}, \text{ где}$$

$$E_{\text{КЭ}}^0 = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}.$$

### Ионоселективные электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ), чувствительные к катионам и анионам, представляют собой электрохимические системы, в которых потенциал определяется процессами распределения ионов между мембраной и раствором (табл. 7.1).

Таблица 7.1

*Ионоселективные электроды*

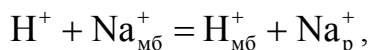
Исследуемый раствор	Мембрана	Стандартный раствор
$A^+(a_{A^+}), B^+(a_{B^+})$	$A^+, B^+$	$A^+(a_{A^+})$

Мембрана разделяет два раствора (исследуемый и стандартный), содержащие ионы, способные проникнуть в мембрану и двигаться в ней. Стандартный раствор содержит только один вид мембраноактивных ионов  $A^+$ . Состав стандартного раствора неизменен. В настоящее время широко применяются ИСЭ с четко выраженной избирательностью к большому числу катионов и анионов.

Наиболее распространенными ИСЭ являются стеклянные электроды. Стекло рассматривается как твердый электролит, способный вступать в ионное взаимодействие с раствором. Стекла, содержащие катионы  $\text{Na}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Ca}$ , обладают сродством к ионам  $\text{H}^+$ . Введением в состав стекла оксидов  $\text{Al}$  и  $\text{B}$  удалось создать ИСЭ для ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  и др.

*Стекланный электрод* для определения концентрации состоит из стеклянного тонкостенного шарика, припаянного к стеклянной трубке. В шарик налит раствор  $\text{HCl}$  (внутренний раствор,  $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ),

в который опущен хлорсеребряный электрод. При погружении стеклянного электрода в раствор с измеряемой концентрацией  $H^+$  (внешний раствор) между мембраной и исследуемым раствором (р) происходят процессы ионного обмена



приводящие к разности потенциалов.

Таблица 7.2

*Стеклянный электрод*

Сравнительный электрод	Исследуемый раствор	Мембрана	Стандартный раствор
$Hg, Hg_2Cl_2 $	$H^+(a_{H^+})$	$(Na^+, Li^+)H^+$	$H^+(a_{H^+}), Cl^-, AgCl, A$

Потенциал стеклянного электрода равен

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + 0,059 \cdot \lg[H^+] = E_{\text{ст}}^0 - 0,059 \cdot pH_{\text{внешн.}}$$

Стеклянные электроды обычно используют для определения рН (табл. 7.2).

Водородный электрод, выбранный за нулевую точку при сравнении электродных потенциалов, в качестве рабочего электрода сравнения практически не используется. Это связано со многими конструктивными, технологическими и эксплуатационными трудностями: газообразный водород очень критичен даже к малейшим примесям, его давление должно строго соответствовать 100 кПа, а активность ионов водорода в растворе – строго соответствовать единице, поверхность платинового электрода должна быть чистой и сохранять каталитические свойства в течение долгого времени. Поэтому в качестве электродов сравнения обычно используют лишенные этих неудобств электроды второго рода; чаще других хлорсеребряный (ХСЭ) и каломельный (КЭ), так как при постоянной концентрации ионов хлора их потенциалы остаются постоянными. Кроме ХСЭ и КЭ, очень удобным в работе оказался стеклянный электрод. Если гальванический элемент составлен из полуэлементов сравнения, то он обладает высокой стабильностью, его ЭДС не меняется многие годы.

#### **7.4. Гальванический элемент – химический источник тока**

Каждый гальванический элемент состоит из двух электродов (окислительно-восстановительных пар), один из которых является поставщиком электронов (анод), а другой их принимает (катод). В гальва-

нических элементах источником электрического тока является химическая реакция. Любая химическая реакция термодинамически разрешена, если  $\Delta G < 0$ . Из соотношений  $\Delta G = -nFE$  и  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  следует, что электрохимическая реакция, а в общем случае любая окислительно-восстановительная реакция может протекать самопроизвольно, если  $E > 0$  или для стандартных условий  $E^\circ > 0$ .

ЭДС гальванического элемента равна разности электродных потенциалов составляющих его электродов. В соответствии с принятой формой записи гальванического элемента его ЭДС равна электродному потенциалу правого электрода (окислителя) минус электродный потенциал левого электрода (восстановителя).

$$E_{\text{элемента}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0,$$

$$E_{\text{реакции}}^0 = E_{\text{OX}}^0 - E_{\text{red}}^0 > 0.$$

Пользуясь этими соотношениями и таблицей стандартных электродных потенциалов, можно предсказать возможность осуществления многих окислительно-восстановительных реакций.

В случае элемента Даниэля-Якоби рис. (7.1)  $(-)Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu(+)$

$$E_{\text{эл}}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ В}.$$

Для нестандартных условий ЭДС элемента Даниэля-Якоби находится из разности электродных потенциалов, вычисленных по уравнению Нернста, как

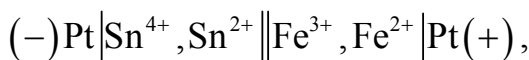
$$\begin{aligned} E_{\text{эл}}^0 &= E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = \\ &= \left( E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{Cu^{2+}} \right) - \left( E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{Zn^{2+}} \right) = \\ &= E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \\ E_{\text{эл}} &= E_{\text{эл}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \end{aligned}$$

Для реакции  $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ ,

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}, \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В},$$

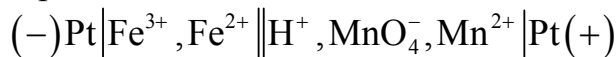
$$Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}, \quad E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В},$$

осуществляемой в элементе

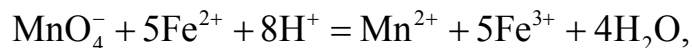


$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]} \quad (7.6)$$

Величины электродных потенциалов определяются концентрациями (активностями) всех ионов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции. Так, в элементе



протекает реакция



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51 \text{ В}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В},$$

и уравнение Нернста для этого элемента имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4},$$

$$E^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,74 \text{ В}.$$

Обратите внимание, что в уравнении Нернста для реакции под знаком логарифма в числителе стоят концентрации исходных веществ, а в знаменателе – продуктов реакции в степенях стехиометрических коэффициентов.

Итак, сопоставляя электродные потенциалы соответствующих систем, можно заранее определить направление, в котором будет протекать окислительно-восстановительная реакция при любых (нестандартных) условиях. Окисленная форма вещества с более высоким потенциалом является окислителем для восстановленных форм с более низким потенциалом.

Однако в большинстве случаев о направлении реакции можно судить по разности стандартных электродных потенциалов  $E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0$ .

В случае, когда эта разность близка к нулю, для определения направления реакции используют разность не стандартных, а реальных (с учетом активности ионов) потенциалов, вычисленных по уравнению Нернста.

Равновесное состояние любой окислительно-восстановительной реакции характеризуется нулевой ЭДС ( $\Delta G_{\text{равн}} = 0$ ). Тогда из уравнения (7.6) следует

$$\frac{2 \cdot (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0)}{0,059} = \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Sn}^{2+}]} = \lg K,$$

то есть представляется возможность определить константу равновесия из электрохимических данных.

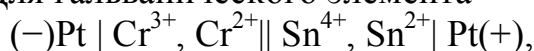
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}, E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В},$$

$$\lg K = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,059} = 21,02.$$

Следовательно, реакция  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$  будет самопроизвольно протекать слева направо, поскольку константа равновесия ее очень велика ( $K = 1 \cdot 10^{21}$ ). В общем виде связь ЭДС с  $K$  выражается уравнением

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0) \cdot n}{0,059}. \quad (7.7)$$

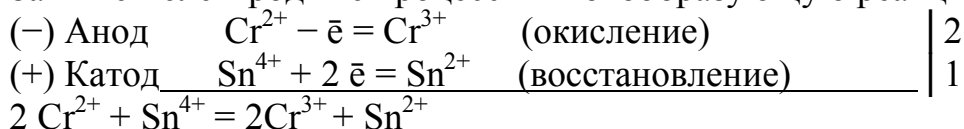
**Пример 7.** Для гальванического элемента



работающего при 25 °С, записать уравнение реакции, рассчитать стандартную ЭДС  $E^0$ , стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G^0$  и константу равновесия. Изменится ли направление тока, если активности окисленных форм веществ будут равны 0,01 моль/л, а активности восстановленных форм 0,001 моль/л?

Решение.

Запишем электродные процессы и токообразующую реакцию:



$$E^0 = \varphi_{+}^0 - \varphi_{-}^0 = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = 0,150 - (-0,408) = 0,558 \text{ В}.$$

Определим стандартное изменение энергии Гиббса

$$\Delta G^0 = -nFE^0,$$

где  $n$  – количество моль электричества, прошедшего в гальваническом элементе в результате токообразующей реакции (в данном процессе ( $n = 2$ ),  $F = 96500$  Кл (число Фарадея)

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0,558 = -107694 \text{ Дж/моль. Из уравнения}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \text{ определим } \ln K_a = -\frac{\Delta G_0}{RT} = -\frac{(-107694)}{8,314 \cdot 298} = 43,4676.$$

$$\text{Откуда } K_a = 7,55 \cdot 10^{18} = \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Cr}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}}.$$

Для определения направления тока при указанных активностях участников электродных процессов запишем изотерму реакции.

$$\Delta G = -RT \left( \ln K_a - \ln \frac{(a'_{\text{Cr}^{3+}})^2 \cdot a'_{\text{Sn}^{2+}}}{(a'_{\text{Cr}^{2+}})^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}} \right),$$

где  $a'$  – активности в процессе реакции.

$$\begin{aligned} \Delta G &= -8,314 \cdot 298 \left( 43,4676 - \ln \frac{0,1^2 \cdot 0,001}{0,001 \cdot 0,1} \right) = \\ &= -8,314 \cdot 298 (43,4676 - 4,6052) = -96284 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

$\Delta G < 0$ , реакция по-прежнему смещена в сторону продуктов, направление тока в гальваническом элементе не изменится.

### 7.5. Типы гальванических элементов

Концентрационные элементы состоят из одинаковых электродов, отличающихся активностями потенциалопределяющего иона  $M_{a+}$ . Действительно, из уравнения Нернста следует, что при  $a_1 > a_2$  ЭДС концентрационного элемента

$$\begin{aligned} &(-)M|M^{n+}(a_2)||M^{n+}(a_1)|M(+) \\ \text{равна } E &= \left( E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_1 \right) - \left( E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_2 \right) = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (7.8) \end{aligned}$$

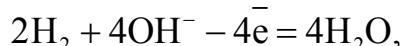
ЭДС этих элементов обычно очень мала. Концентрационные элементы используются при определении pH и концентраций труднорастворимых солей.

В топливных гальванических элементах (электрохимических генераторах) процесс окисления некоторых видов топлива используется для непосредственного получения электрической энергии. Основным их преимуществом является принципиальная возможность достижения очень высоких КПД использования топлива.

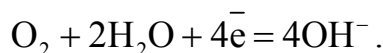
В щелочном водородно-кислородном топливном элементе



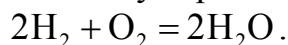
где  $M_1$  и  $M_2$  – проводники первого рода, в основном серебро, металлы платиновой группы и некоторые другие, играющие роль катализаторов электродных процессов и токоотводов, на аноде идет реакция



а на катоде –



Суммарный процесс соответствует реакции горения водорода





Батарея топливных элементов с устройствами для подвода топлива и окислителя, вывода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры называется электрохимическим генератором. Кислородно-водородные генераторы применяются на космических кораблях. Они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только энергией, но и водой, которая является продуктом реакции в топливном элементе.

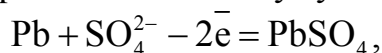
*Аккумуляторами* называются обратимые гальванические элементы многоразового действия. При пропускании через них электрического тока (зарядке) они накапливают химическую энергию, которую потом при их работе (разрядке) отдают потребителю в виде электрической энергии. Наиболее распространены два вида аккумуляторов – *кислотный (свинцовый)* и *щелочные*.

Анод заряженного *свинцового аккумулятора* состоит из свинца, катод – из диоксида свинца. Металлический тип проводимости  $PbO_2$  делает его пригодным для работы в качестве электрода. Электролитом служит раствор  $H_2SO_4$  (32–39 %), в котором  $PbSO_4$  и  $PbO_2$  малорастворимы.

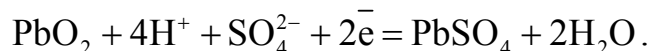
Схему аккумулятора можно изобразить так:



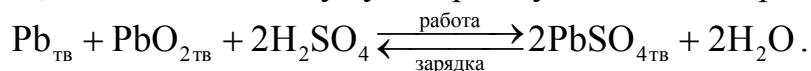
Анодный процесс работающего аккумулятора



катодный процесс –



Таким образом, в свинцовом аккумуляторе осуществляется реакция

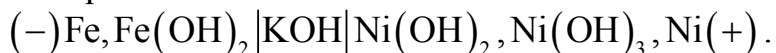


При зарядке протекает обратная реакция и электроды меняют свои функции: катод становится анодом, а анод – катодом. ЭДС свинцового аккумулятора зависит от отношения активности кислоты и воды

$$E = 2,041 + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}.$$

В процессе работы аккумулятора концентрация кислоты падает, а следовательно, падает и ЭДС. Когда ЭДС достигает 1,85 В, аккумулятор считается разрядившимся. При более низкой ЭДС пластины покрываются тонким слоем  $PbSO_4$  и аккумулятор разряжается необратимо. Во избежание этого аккумулятор периодически подзаряжают.

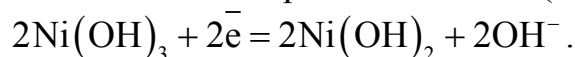
В заряженном *щелочном железо-никелевом аккумуляторе* анодом служит железо, катодом – гидроксид никеля (III), электролит – 20 %-ный раствор KOH



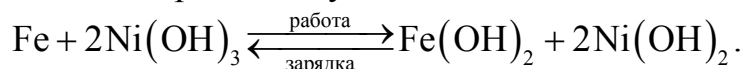
При работе аккумулятора на аноде происходит окисление железа



на катоде – восстановление гидроксида никеля (III)



Суммарная активность процесса будет

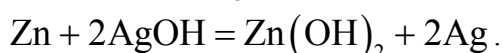
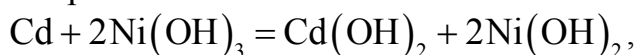


В уравнении Нернста для данного аккумулятора под знаком логарифма стоят не концентрации, а произведения растворимости ПР, участвующих в этой реакции труднорастворимых веществ,

$$E = 0,929 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_3}^2}{\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^2 \cdot \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^2}.$$

ЭДС щелочного аккумулятора не зависит от концентрации щелочи, поскольку в выражение под знаком логарифма входят постоянные величины.

Аналогично работают щелочные *кадмий-никелевый* и *серебряно-цинковый* аккумуляторы:



## 7.6. Электролиз

Если электрический ток может вырабатываться за счет химических реакций, то и за счет внешнего источника электрической энергии эти реакции могут быть проведены.

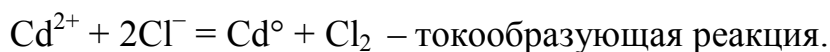
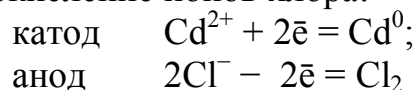
Окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита, называются электролизом. При этом на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления.

При электролизе могут быть использованы два типа анодных электродов: активные (расходуемые) и инертные (нерасходуемые). Активный анод окисляется, переходя в раствор в виде ионов, а инертный является только электродом, через который в раствор (или расплав) передаются электроны. Инертные электроды обычно изготавливают из графита или платины.

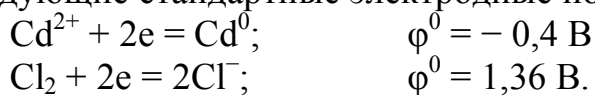
Рассмотрим, например, электролиз расплава соли  $\text{CdCl}_2$ . При плавлении происходит электролитическая диссоциация соли



Если теперь в сосуд, содержащий это вещество, опустить два инертных электрода из графита и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов. При этом на катоде будет происходить восстановление ионов кадмия, а на аноде – окисление ионов хлора:



Через короткое время на инертных электродах осядет металлический кадмий и газообразный хлор (в виде пузырьков) и инертные электроды превратятся в активные – в кадмиевый и хлорный, соответственно, имеющие следующие стандартные электродные потенциалы:



А возникшему ГЭ будет соответствовать токообразующая реакция  
 $\text{Cd} + \text{Cl}_2 = \text{CdCl}_2$ .

Как видно из величин и знаков этих потенциалов, возникшая ЭДС направлена навстречу внешнему источнику напряжения при электролизе. Следовательно, *минимальное напряжение (напряжение разложения)*, которое необходимо приложить для электролиза, определяется ЭДС гальванического элемента (ГЭ), возникающего в этом процессе. В данном случае

$$\text{ЭДС}^0 = 1,36 - (-0,4) = 1,76 \text{ В}.$$

Эта величина, однако, найдена для стандартных условий, которые часто не выполняются (нарушаются) при электролизе. Отклонение напряжения электролиза (и ЭДС ГЭ) от стандартного значения называется *поляризацией*. Имеется несколько причин поляризации электродов:

- *концентрационная поляризация* – изменение концентрации ионов у электрода в результате протекания реакции (тока);
- *катодное и анодное перенапряжение* – замедленное протекание реакций на электродах;
- *пассивация* электродов (образование на поверхностях труднорастворимых плохопроводящих пленок).

Для предотвращения поляризации в растворы или электроды добавляют специальные вещества – *деполяризаторы*. Величина поляризации может быть порядка 0,5 В, что существенно как для электролиза, так и для ГЭ.

*Последовательность электродных процессов.* В рассмотренном выше примере электролиза расплава  $\text{CdCl}_2$  в электролите находились только один вид катионов и анионов. Однако часто на практике в элек-

тролите присутствует несколько видов ионов или недиссоциированных молекул.

В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух (или большего числа) процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого требует меньшей затраты энергии. Это правило вытекает из законов термодинамики.

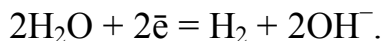
В частности, *порядок разрядки ионов* на электродах из смеси (раствора) при ее электролизе определяется потенциалом соответствующего электрода с учетом поляризации: *первым на катоде выделяется (разряжается) тот ион, потенциал которого больше; на аноде в первую очередь разряжаются (окисляются) ионы, потенциал которых меньше.*

Так как существует поляризация, то определять порядок разрядки ионов на электродах по стандартным значениям потенциалов нельзя: нужно знать экспериментальные значения потенциалов при определенных условиях. Установлено, что перенапряжение при разрядке ионов металлов на катоде наименьшее, поэтому они ведут себя при электролизе приблизительно в соответствии с их стандартными потенциалами. Наибольшее перенапряжение имеет место при разрядке сложных ионов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.), а также на газовых электродах (водородном, кислородном).

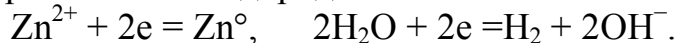
В соответствии с экспериментальными данными сформулированы качественные *правила для электролиза разбавленных растворов солей*, которые учитывают тот факт, что в растворе соли, кроме ее собственных ионов, имеются ионы и молекулы самой воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ), которые также могут участвовать в электролизе.

### Катодные процессы

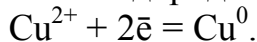
1. Катионы металлов, стоящих в ряду напряжений до Al, и сам Al не разряжаются на катоде; в этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды по уравнению



2. Катионы металлов, находящихся в ряду напряжений после Al до H, разряжаются параллельно с водородом



3. Ионы благородных и малоактивных металлов, потенциал которых больше, чем потенциал водородного электрода, разряжаются в первую очередь, и разряд ионов водорода или молекул воды не происходит.



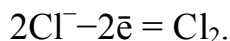
## Анодные процессы

Анионы также можно расположить в ряд по возрастанию восстановительной активности:

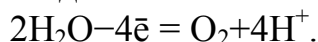


Однако порядок разрядки также не полностью подчиняется этому ряду. Поэтому сформулированы следующие правила:

1. Простые анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др. (кроме  $\text{F}^-$ ) на аноде разряжаются сами



2. Сложные анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и т. д.) и  $\text{F}^-$  на аноде не разряжаются, происходит окисление воды



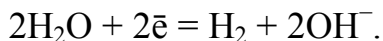
**Пример 8.** В какой последовательности будут восстанавливаться ионы металлов  $\text{K}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  имеющих в растворе при пропускании через них тока?

Решение.

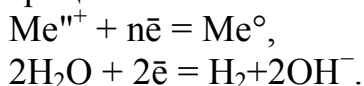
Разряд катионов металлов на катоде при электролизе сопровождается присоединением электронов, следовательно, катионы металлов при этом проявляют окислительную способность. Поэтому в первую очередь будут восстанавливаться катионы металлов, имеющих больший потенциал (табл. 10):



Особенностью электролиза растворов является образование ионов водорода в результате диссоциации воды или кислот, вводимых для создания кислой среды. В этом случае активные металлы (до Al включительно) не восстанавливаются, вместо них идет разрядка молекул  $\text{H}_2\text{O}$



При электролизе растворов солей металлов, стоящих в ряду напряжения после Al до Cd, процесс восстановления идет по схемам:



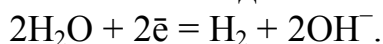
Следовательно, в растворе последовательность восстановления следующая:



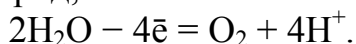
**Пример 9.** Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на угольных (инертных) электродах.

Решение.

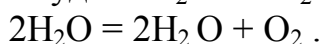
Поскольку для процесса  $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^\circ$ ,  $\varphi^\circ = -2,71 \text{ В}$ , то на катоде будет происходить восстановление воды



На аноде при электролизе солей функцию восстановителей выполняют кислотные остатки. Если кислотный остаток не содержит кислорода, то окисляется сам кислотный остаток. Если же в состав кислотного остатка входит кислород, то легче окисляется вода по схеме

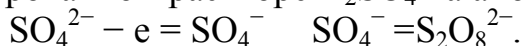


Суммарная реакция будет  $6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ,

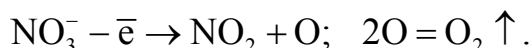


В этом случае соль не участвует в электродных процессах, а происходит электролиз воды. Массовая доля соли в растворе при этом увеличивается.

Но это только для разбавленных растворов солей. В концентрированных растворах и расплавах на электродах происходит разрядка сложных анионов и активных катионов с последующими реакциями. Например, в концентрированном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на аноде



Для азотнокислых солей в концентрированных растворах и расплавах возможны реакции



Такой метод получения  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  лучше, чем электролиз чистой воды, так как добавление соли (или щелочи) приводит к увеличению электропроводности на несколько порядков, что увеличивает производительность установок.

Отметим, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как для расплавления необходимо нагревание до высоких  $T$ . Все рассмотренные выше примеры описывали процессы, происходящие при электролизе с использованием инертных электродов.

Однако анод может быть активным, то есть участвовать в процессе окисления. В этом случае говорят, что протекает *электролиз с растворимым анодом*. При этом в качестве электролита берется соединение элемента, входящего в состав анода.

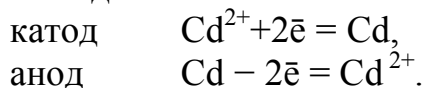
К одному из многих интересных применений этого метода относится рафинирование (очистка) металлической меди. Электролиз с растворимым анодом используется также для нанесения покрытий с целью защиты от коррозии или для декоративных целей.

**Пример 10.** Какие процессы будут проходить на электродах при электролизе раствора сульфата меди и хлорида кадмия в случае использования активного анода?

Решение.

При прохождении электрического тока через раствор  $\text{CuSO}_4$  на катоде протекает процесс восстановления  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ , а на аноде (Cu) – процесс окисления самого медного анода  $\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{2+}$ .

В растворе  $\text{CdCl}_2$  с анодом из Cd



Токообразующая реакция  $\text{Cd}^{2+} + \text{Cd} \leftrightarrow \text{Cd} + \text{Cd}^{2+}$ .

### Количественные законы электролиза

Реакции электролиза являются такими же химическими реакциями, как и все остальные, т. е. по ним можно производить стехиометрические расчеты. Но для них существуют специфичные количественные соотношения, названные в честь ученого, установившего эти законы.

#### *Законы Фарадея*

*1. Масса электролита, подвергаясь превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита*

$$m = M_{\text{эк}} I \cdot t / F,$$

где  $m$  – масса выделившегося или подвергнувшегося превращению вещества;

$M_{\text{эк}}$  – эквивалентная масса вещества (г/моль экв);

$I$  – сила тока (а);

$t$  – время (с);

$F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл /моль), т. е. количество электричества, необходимое для выделения или превращения одного моля эквивалента вещества.

$M_{\text{эк}}/F$  – электрохимический эквивалент.

*2. При прохождении одного и того же количества электричества через раствор или расплав электролита массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.*

**Пример 11.** Ток силой  $I = 2,5$  А пропускали через водный раствор сульфата меди в течение  $t = 37$  мин. Составьте схему электролиза, если анод выполнен из никеля. Как изменится масса электродов, если выход по току  $\eta = 95\%$ .

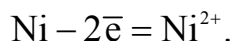
Решение.

Сначала определим процессы, протекающие на аноде. Во-первых, в электрическом поле к положительно заряженному аноду перемещаются отрицательные ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , во-вторых, могут подвергаться электрохимическому окислению молекулы воды и, в-третьих, может окисляться в ходе электролиза материал анода.

Составим стандартные электродные потенциалы возможных участников анодного процесса:

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^0 = 2,01 \text{ В}.$$

Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Поэтому на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом, а именно: происходит растворение никелевого анода

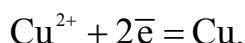


Полученные ионы  $\text{Ni}^{2+}$  диффундируют к отрицательно заряженному катоду, туда подходят ионы  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора, там же находятся молекулы воды.

Сравнение электродных потенциалов возможных участников катодного процесса

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$$

(в нейтральной среде для  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/л) приводит к выводу, что на катоде должна осаждаться металлическая медь



Изменение массы электродов определим по формуле

$$m = \frac{M_{\text{экв}} \cdot It}{F} \cdot \eta,$$

где  $M_{\text{экв}}$  – масса эквивалента вещества;

$F$  – постоянная Фарадея.

Таким образом, масса никелевого анода уменьшается на величину

$$m_{\text{Ni}} = \frac{29,35 (\text{г/моль}) \cdot 2,5 \text{ А} \cdot 37 \cdot 60 \text{ с}}{96500 \text{ Кл/моль}} \cdot 0,95 = 1,698 \text{ г},$$

а на катоде осаждается в эквивалентном количестве медь

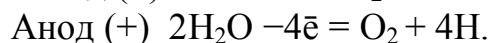
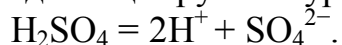
$$m_{\text{Cu}} = \frac{31,77 (\text{г/моль}) \cdot 2,5 \text{ А} \cdot 37 \cdot 60 \text{ с}}{96500 \text{ Кл/моль}} \cdot 0,95 = 1,827 \text{ г}.$$



**Пример 12.** Ток силой 6 А проходил в течение 1,5 часа через разбавленный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вычислить массу разложившейся воды и объемы  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , выделившихся на электродах ( $0^\circ\text{C}$  и 760 мм рт. ст.).

Решение.

В растворе кислота диссоциирует по уравнению



Токообразующая реакция  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

Процессы электролита подчиняются закону Фарадея

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{эк}} \cdot I \cdot t / F = 9 \cdot 6 \cdot 5400 / 96500 = 3,02 \text{ г.}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение в следующей форме:

$$V = V_{\text{эк}} \cdot I \cdot t / F,$$

где  $V$  – объем выделившегося газа,  $V_{\text{эк}}$  – его эквивалентный объем.

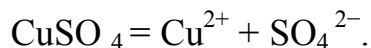
Поскольку при н.у.  $V_{\text{эк}}$  водорода равен 11,2 л/моль, а кислорода – 5,6 л/моль, то получаем

$$V(\text{H}_2) = 11,2 \cdot 6 \cdot 5400 / 96500 = 3,76 \text{ л,}$$

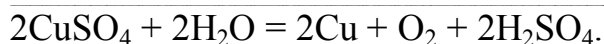
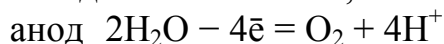
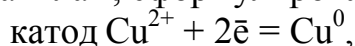
$$V(\text{O}_2) = 5,6 \cdot 6 \cdot 5400 / 96500 = 1,88 \text{ л.}$$

**Пример 13.** При электролизе раствора сульфата меди на аноде выделилось 350 мл кислорода (н.у.). Сколько граммов меди выделилось при этом на катоде?

Решение.



Согласно правилам, сформулированным выше,



Эквивалентный объем кислорода при н.у. составляет 5,6 л, следовательно, 350 мл составляет 0,0625 (0,35/5,6) моль эквивалентов. Следовательно, столько же моль эквивалентов меди выделится и на катоде (2-ой закон Фарадея). Отсюда находим массу меди.

$$m = n \cdot M = 0,0625 \cdot 31,77 = 1,98 \text{ г.}$$

$$(M_{\text{эк}}(\text{Cu}) = M_{\text{Cu}} / 2 = 63,54 / 2 = 31,77 \text{ г/моль экв}).$$

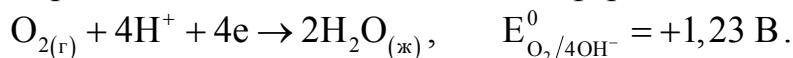
### 7.7. Электрохимическая коррозия

В основе коррозионных процессов лежат окислительно-восстановительные реакции металлов с окружающей средой, сопровождающиеся переходом металлов в более термодинамически устойчивое состояние.

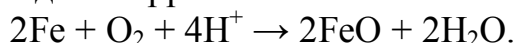
Рассмотрим коррозию железа как электрохимический процесс. Ржавление железа есть не что иное, как анодная реакция



Катодная реакция – восстановление атмосферного кислорода



Водородные ионы поставляет вода. Если бы в воде не было растворенного кислорода, то коррозия была бы невозможна. Следовательно, железо корродирует в слое воды, насыщенном кислородом. Таким образом, начальную стадию коррозии железа можно передать реакцией



На скорость коррозии существенное влияние оказывает концентрация ионов  $\text{H}^+$ . Повышение pH приводит к замедлению коррозии, поскольку восстановление  $\text{O}_2$  из  $\text{H}_2\text{O}$  замедляется. При pH = 9–10 коррозия железа практически прекращается. Известно, что в водной среде ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии кислорода окисляются до  $\text{Fe}^{3+}$ . Вторая стадия коррозии соответствует реакции образования гидратированного оксида железа (ржавчины)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7.4) и протекает по уравнению

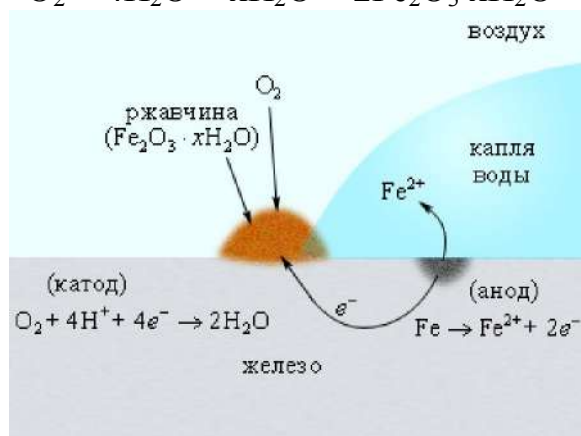
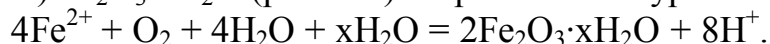


Рис. 7.4. Коррозия железа кислородом воздуха, растворенным в воде

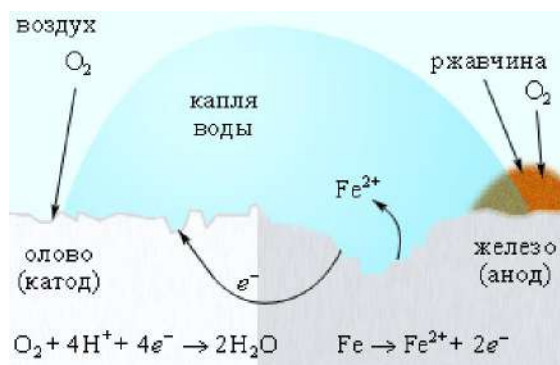


Рис. 7.5. Коррозия «белой жести»

Для защиты железа от коррозии используются всевозможные покрытия: краска, слой металла (олова, цинка). При этом краска и олово предохраняют от коррозии до тех пор, пока защитный слой цел. Появление в нем трещин и царапин способствует проникновению влаги и воздуха к поверхности железа, и процесс коррозии возобновляется, причем в случае оловянного покрытия он даже ускоряется, поскольку олово служит катодом в электрохимическом процессе (рис. 7.5).

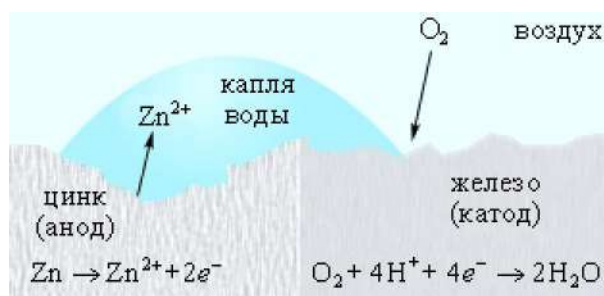


Рис. 7.6. Катодная защита в оцинкованном железе

Оцинкованное железо ведет себя иначе. Поскольку цинк выполняет роль анода, то его защитная функция сохраняется и при нарушении цинкового покрытия (рис. 7.6).

Катодная защита широко используется для уменьшения коррозии подземных и подводных трубопроводов и стальных опор высоковольтных передач, нефтяных платформ и причалов.

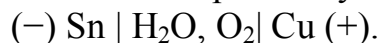
**Пример 14.** Определите металл в паре Sn-Cu, который будет корродировать в водном растворе при  $\text{pH} = 6,5$  в контакте с воздухом. Напишите уравнение анодного и катодного процессов коррозии. Изменится ли механизм коррозии, если раствор подкислить до  $\text{pH} = 2$ ?

Решение.

Стандартный электродный потенциал олова  $\phi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$ , а меди  $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = -0,337 \text{ В}$ .

Потенциал олова более отрицателен, поэтому для него более вероятна электрохимическая коррозия.

Схема микрогальванической пары следующая:



Равновесные потенциалы вероятных окислителей при  $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$  и

$\bar{p}_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} = 0,21$  (парциальное давление кислорода в атмосфере 21 кПа, а стандартное давление  $P^0 = 1 \text{ атм}$ )

$$\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} - 0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot 6,5 - 0,0295 \lg 1 = -0,384 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,227 - 0,059 \text{ pH} + 0,147 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} = 1,227 - 0,059 \cdot 6,5 + 0,147 \lg 0,21 = 0,834 \text{ В.}$$

Рассчитаем ЭДС предполагаемых коррозионных микроэлементов:

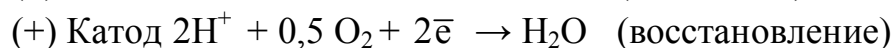
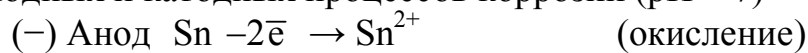
$$E' = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,384 - (-0,136) = -0,248 \text{ В;}$$

$$E'' = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = 0,83334 - (-0,136) = 0,970 \text{ В.}$$

$E' < 0$ , коррозия с выделением водорода невозможна;

$E'' > 0$ , коррозия с поглощением кислорода возможна.

Уравнения анодных и катодных процессов коррозии ( $\text{pH} < 7$ )



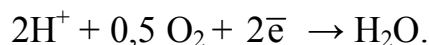
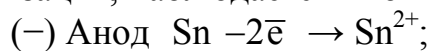
$$\text{При } \text{pH} = 2,2: \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ В;}$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,227 - 0,059 \cdot 2 + 0,147 \lg 0,21 = 0,431 \text{ В;}$$

$$E' = -0,118 - (-0,136) = 0,018 \text{ В;}$$

$$E'' = 0,431 - (-0,136) = 0,567 \text{ В.}$$

$E' > 0$ ,  $E'' > 0$ , при  $\text{pH} = 2$  наряду с кислородной деполяризацией возможна водородная деполяризация, наблюдается иной механизм коррозии



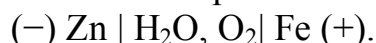
**Пример 15.** Стальное изделие имеет цинковое покрытие. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов находится во влажной атмосфере с  $\text{pH} = 7$ ? Подсчитайте ЭДС коррозионных элементов и напишите уравнения анодных и катодных процессов коррозии.

Решение.

Стандартный потенциал цинка составляет  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$ , а потенциал железа  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ .

Потенциал цинка более электроотрицателен, он будет окисляться при коррозии, при этом железо коррозировать не будет.

Схема микрогальванической пары



По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей при  $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$  и  $\bar{p}_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}/p^0 = 21 \text{ кПа}/101,3 \text{ кПа} = 0,21$ .

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В.}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= 1,227 - 0,059\text{pH} + 0,0147 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} = \\ &= 1,227 - 0,059 \cdot 7 + 0,0147 \lg 0,21 = 0,804 \text{ В}.\end{aligned}$$

ЭДС коррозионных микроэлементов равны

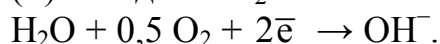
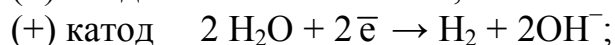
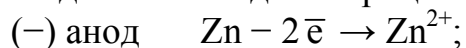
$$E' = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,41 - (-0,763) = 0,353 \text{ В},$$

$$E'' = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,804 - (-0,763) = 1,567 \text{ В}.$$

$E' > 0$  – коррозия с выделением водорода возможна,

$E'' > 0$  – коррозия с поглощением кислорода возможна.

Уравнения анодных и катодных процессов коррозии ( $\text{pH} \geq 7$ ):



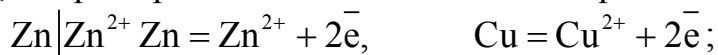
### Итак, выделим основные моменты

1. Электрохимия – раздел химии, посвященный изучению:
  - явлений возникновения электрического тока в результате окислительно-восстановительных реакций на электродах;
  - химических процессов обусловливаемых действием электрического тока на вещества.
2. Окислительно-восстановительными (ОВР) называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.
3. Окисление соответствует увеличению степени окисления элемента, а восстановление – ее уменьшению.
4. Применяют два метода составления уравнений для реакций окисления-восстановления: метод баланса степеней окисления и метод полуреакций.
5. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции – это реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ.
6. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции – это реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ.
7. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования, дисмутации) – это реакции, в которых степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается.
8. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в которых степень окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества.

9. Процессы окисления и восстановления, пространственно разделенные, можно использовать для получения электрической энергии. Такие устройства называют химическими источниками тока (ХИТ). Простейший ХИТ – гальваническая ячейка.

10. Electroдами первого рода являются электроды, состоящие из элементарного вещества, находящегося в контакте с раствором, содержащим его собственные ионы:

а) металлический электрод – металл, погруженный в раствор своей соли  $M|M^{n+}$ , например цинковый и медный электроды:



б) газовый электрод в качестве одного из компонентов электродной пары содержит газ ( $H_2$ ,  $Cl_2$  и др.), адсорбированный на химически инертном проводнике первого рода (обычно платина, покрытая платиновой чернью).  $H^+ + 2\bar{e} = -H_2$ ;

в) редокс-электроды состоят из электрохимически инертного проводника (платины, графита и т. д.), погруженного в раствор, в котором находится окисленная и восстановленная форма потенциалопределяющего вещества.

11. Electroды второго рода. Electroды второго рода представляют собой металлические электроды, покрытые слоем труднорастворимой соли того же металла:

а) хлорсеребряный электрод (ХСЭ)  $Ag, AgCl|Cl^-$  представляет собой серебряный проводник, покрытый твердым  $AgCl$ , который погружен в насыщенный раствор  $KCl$ ;

б) каломельный электрод (КЭ)  $Hg, Hg_2Cl_2|Cl^-$  – это ртуть, находящаяся в контакте с пастой из смеси ртути и каломели  $Hg_2Cl_2$ , которая, в свою очередь, соприкасается с насыщенным раствором  $KCl$ .

12. Ионоселективные электроды (ИСЭ), чувствительные к катионам и анионам, представляют собой электрохимические системы, в которых потенциал определяется процессами распределения ионов между мембраной и раствором.

13. Каждый гальванический элемент состоит из двух электродов (окислительно-восстановительных пар), один из которых является поставщиком электронов (анод), а другой их принимает (катод). В гальванических элементах источником электрического тока является химическая реакция.

14. Аккумуляторами называются обратимые гальванические элементы многоразового действия.

15. В основе коррозионных процессов лежат окислительно-восстановительные реакции металлов с окружающей средой, сопровож-

дающиеся переходом металлов в более термодинамически устойчивое состояние.

16. Для защиты железа от коррозии используются всевозможные покрытия: краска, слой металла (олова, цинка), при этом оловянное покрытие ускоряет процесс коррозии, поскольку олово служит катодом в электрохимическом процессе. Поскольку цинк выполняет роль анода и защитную функцию при нарушении цинкового покрытия.

**Вопросы и задания к семинару по теме  
«Электрохимические процессы»**

1. Что изучает раздел химии – электрохимия?
2. Что такое окислительно-восстановительные реакции?
3. Показать, что окисление соответствует увеличению степени окисления элемента, а восстановление – ее уменьшению.
4. Применение метода баланса степеней окисления для составления уравнений реакций окисления-восстановления.
5. Применение метода полуреакций для составления уравнений реакций окисления-восстановления.
6. Что такое межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции?
7. Что такое реакции самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования, дисмутации)?
8. Что такое внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции?
9. Химические источники тока (ХИТ). Простейший ХИТ – гальваническая ячейка.
10. Что такое электроды первого рода?
11. Что такое редокс-электроды?
12. Электроды второго рода.
13. Ионоселективные электроды (ИСЭ).
14. Электроды гальванического элемента: анод катод.
15. Как найти ЭДС гальванического элемента?
16. Аккумуляторы – обратимые гальванические элементы многократного действия.
17. Электролиз расплавов.
18. В чем заключается электролиз растворов?
19. Законы Фарадея.
20. Что такое коррозионные процессы?
21. Защита от коррозии.

### Задания для самостоятельной работы

1. Какие из приведенных реакций являются: окислительно-восстановительными; к какому типу ОВР относятся



Укажите окислитель-восстановитель, уравняйте методом баланса по степеням окисления.

2. Какие продукты образуются при электролизе раствора  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ : а) с хромовым анодом; б) с инертным анодом?

(Ответ: а) хромовый анод растворится – на катоде выделится хром; б) на катоде образуется хром, на аноде –  $\text{O}_2$ .)

3. При электролизе раствора  $\text{NaNO}_3$ , на аноде выделилось 11,2 л  $\text{O}_2$ . Сколько литров водорода образуется на катоде за это же время (н.у.)?

4. Как протекает коррозия луженого железа в случае нарушения покрытия, если среда: а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ; в)  $\text{NaOH}$ .  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ? Опишите процессы на аноде и катоде, составьте суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии.

5. Задания по таблице 7.3.

1) Написать уравнения процессов, протекающих при электролизе растворов солей № 1 и № 2 с инертным анодом, а солей № 3 – с растворимым анодом.

2) Вычислить массу каждого из продуктов электролиза соли № 1, если через раствор пропускали ток силой 3А в течение 20 мин. Для газов, кроме этого, вычислить объем при нормальных условиях.

3) Написать уравнения процессов, протекающих при электролизе растворов солей № 1 и № 2 с инертным анодом, а солей № 3 – с растворимым анодом.

Таблица 7.3

Задания

№соли №варианта	1	2	3	
			Название соли	Материал анода
1	Нитрат калия	Хлорид цинка	Сульфат меди (II)	Медь
2	Хлорид кальция	Нитрат хрома (III)	Нитрат серебра	Серебро
3	Сульфат калия	Хлорид меди	Хлорид никеля (II)	Никель



6. На основании величин стандартных электродных потенциалов по Вашему варианту (табл. 7.4) составьте работающий в стандартных условиях гальванический элемент:

1) приведите условную запись соответствующего гальванического элемента;

2) запишите уравнения процессов на электродах в работающем гальваническом элементе, укажите название электродов и их заряд;

3) напишите уравнение токообразующей реакции;

4) вычислите стандартную электродвижущую силу  $E^0$  при 25 °С;

5) определите стандартную энергию Гиббса  $\Delta G^0$  и вычислите константу равновесия  $K_a$  окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе;

6) запишите уравнение изотермы токообразующей реакции, рассчитайте изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при указанных активностях ионов, сделайте вывод о возможности и направленности процесса в этих условиях.

Таблица 7.4

Электроды гальванических элементов

№ ва р	электрод	$\varphi^0$ , В	$a_{\text{окх}}$ , МОЛЬ Л	$a_{\text{редх}}$ , МОЛЬ Л	электрод	$\varphi^0$ , В	$a_{\text{окх}}$ , МОЛЬ Л	$a_{\text{редх}}$ , МОЛЬ Л
1	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,1		$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	-0,440	0,01	
2	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	0,150	0,01	0,01	$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$	1,610	0,01	0,01
3	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,01		$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	-0,136	0,01	
4	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Pt}$	0,153	0,1	0,01	$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} \text{Pt}$	1,810	0,01	0,1
5	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,1		$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	0,799	0,1	
6	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	0,771	0,01	0,01	$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} \text{Pt}$	-0,255	0,01	0,01
7	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,01		$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	0,337	0,1	
8	$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \text{Pt}$	1,250	0,01	0,01	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	0,150	0,01	0,01
9	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,01		$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	-0,250	0,01	
10	$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$	1,610	0,1	0,01	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Pt}$	0,153	0,01	0,1
11	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,01		$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	-2,363	0,01	
12	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Pt}$	-0,408	0,1	0,01	$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} \text{Pt}$	1,810	0,01	0,1
13	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,1		$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	-1,180	0,01	
14	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	0,150	0,1	0,1	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	0,771	0,1	0,1
15	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,01		$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	-0,277	0,01	
16	$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$	1,610	0,01	0,01	$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \text{Pt}$	1,250	0,01	0,01
17	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,763	0,1		$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	-0,126	0,01	
18	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Pt}$	0,153	0,1	0,01	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	0,771	0,01	0,1
19	$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	-0,136	0,01		$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	-0,440	0,1	
20	$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} \text{Pt}$	-0,255	0,1	0,01	$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \text{Pt}$	1,250	0,01	0,1

## МОДУЛЬ 8. ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Земли не вечна благодать.  
Когда далекого потомка  
Ты пустишь по миру с котомкой,  
Ей будет нечего подать.  
В. Федоров.

До появления жизни на Земле протекали только геохимические процессы, которые сводились к разрушению первичных минералов под воздействием температурных перепадов и воды с последующей миграцией продуктов разрушения, и синтез новых минеральных образований при участии первичной атмосферы. Химические соединения геохимически были связаны миграционными процессами, происходящими в литосфере, гидросфере и атмосфере в большой геохимический круговорот (БГК). До зарождения жизни он носил *абиотический* характер, а основными его факторами были энергия Солнца и геохимическое воздействие воды. Возникновение жизни на Земле не только сформировало биосферу, но и привело к новому типу перемещения химических элементов – биогенной миграции, называемой также биогеохимическим циклом (БГХЦ).

С естественными загрязнениями природа справляется лучше, чем с техногенными. Последние в первую очередь воздействуют на атмосферу и гидросферу, а горнорудная и газонефтяная промышленность, непосредственно воздействуя на литосферу, в конечном итоге отравляет воздушные бассейны промышленных центров, изменяет химический состав рек, озер и мирового океана в целом.

Мысль о том, что техническая мощь человечества по своим масштабам сопоставима с естественными геологическими процессами и меняет весь лик Земли, ее природу, была четко высказана в конце XIX в. российским философом и натуралистом В.И. Вернадским. Он ввел в широкий научный обиход термин «биосфера», понимая под ним не только «живое вещество», но и всю среду, где это вещество находится, предсказал пути развития биосферы.

Человечество росло численно, увеличивало добычу и переработку ископаемого сырья и превратилось в основного нарушителя природных равновесий. Однако до определенного времени природе удавалось заживать свои раны, включать выброшенные промышленные отходы в естественные циклы, уничтожать эти отходы.

В 1960–1970-е годы ученые наиболее развитых стран мира, где нарушения биосферы стали особенно заметны, начали выступать против тогдашних тенденций развития технического прогресса. Примерно с этого времени различным разделам экологии стало уделяться все большее внимание, экологические проблемы стали решаться на государственном, а некоторые – и на международном уровне.

В 1960–1970-е годы в связи с техническим прогрессом масштабы возможного воздействия человека на природу стали соизмеримыми с масштабами глобальных природных процессов. Деятельность человека начала оказывать отрицательное воздействие на ход природных процессов, приводила к изменениям в окружающей среде: земной атмосфере, гидросфере, недрах и плодородном слое Земли, к гибели животных и растений. Возникла необходимость защиты человеком самого себя и среды своего обитания от собственного воздействия на нее. Антропогенное воздействие на атмосферу, гидросферу, литосферу и биосферу принимает планетарные масштабы и требует от мирового сообщества активной борьбы за сохранения среды обитания не только человека, но и всего живущего на Земле.

В охране окружающей среды особенно велика роль химии и химической технологии.

## 8.1. Проблемы защиты окружающей среды

### 8.1.1. Охрана атмосферы

Масса *атмосферы* составляет  $9 \cdot 10^{-5}$  % от массы Земли. На рисунке 8.1 схематически изображено строение атмосферы до высоты 100 км. Выше 100 км примерно до 1000 км простирается экзосфера, ниже – термосфера (85–100 км), мезосфера (50–85 км), стратосфера (10–50 км), и самый нижний слой составляет тропосферу (до 10 км). 90 % массы всей атмосферы сосредоточено в слое до 16 км, выше 100 км находится одна миллионная часть всей массы атмосферы. Состав тропосферы приведен в таблице 8.1. Зависимость температуры атмосферы от высоты на рисунке 8.2.

Средняя молекулярная масса сухого воздуха равна 28,97.

Таблица 8.1

*Химический состав сухого воздуха тропосферы*

Газ	Содержание, об. %	Газ	Содержание, об. %
N <sub>2</sub>	78,09	Kr	$1,0 \cdot 10^{-4}$
O <sub>2</sub>	20,95	CH <sub>4</sub>	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Окончание табл. № 8.1

Газ	Содержание, об. %	Газ	Содержание, об. %
Ar	0,93	H <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-6}$
CO <sub>2</sub>	0,03	He	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Ne	$1,8 \cdot 10^{-4}$	NO <sub>x</sub>	$5,0 \cdot 10^{-5}$
He	$5,24 \cdot 10^{-4}$	O <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-6}$

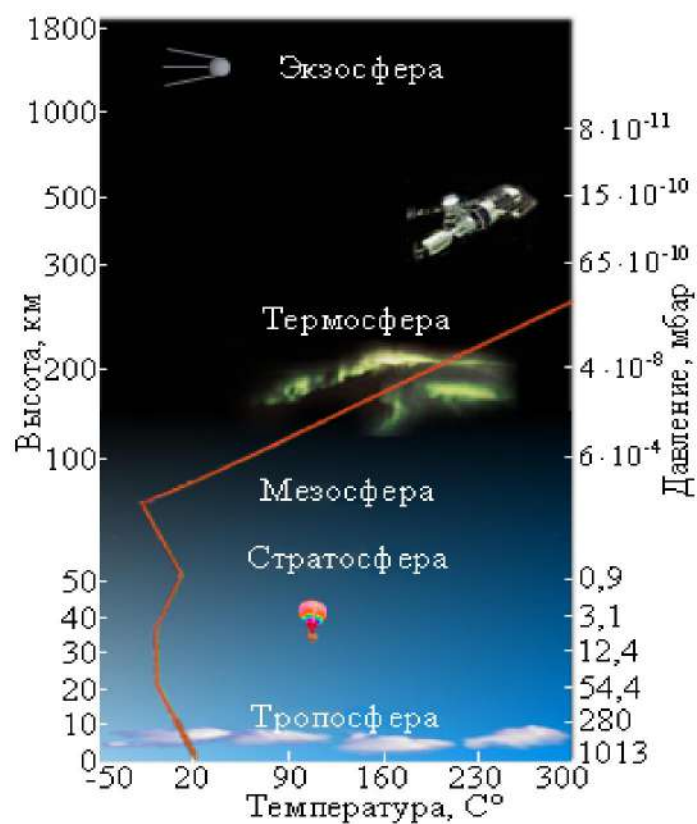


Рис. 8.1. Строение атмосферы

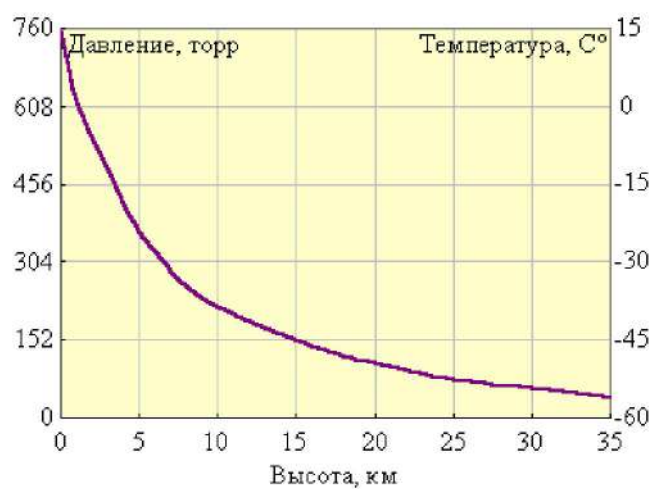


Рис. 8.2. Зависимость температуры атмосферы от высоты

### 8.1.2. Химические процессы в тропосфере

В тропосфере температура воздуха с высотой уменьшается в среднем на  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  на 100 м. Область от 20 до 150 км называют хемосферой, ибо в ней протекает большинство фотохимических процессов; часть атмосферы от 100 до 400 км называют ионосферой, поскольку здесь господствует ионизация, а еще выше – и диссоциация многих компонентов атмосферы.

Современная атмосфера сформировалась около 2 млрд. лет назад и поддерживается биогенными процессами. За последние 100 лет изменение атмосферы составило по кислороду 0,01–0,02 % в сторону уменьшения. За последние 50 лет в среднем количество кислорода ежегодно уменьшается на 10 млрд т, и его использовано столько же, сколько за последний миллион лет. Это во многом связано с техногенной деятельностью человека. Так, пробег автомобиля от Москвы до Санкт-Петербурга требует такого объема кислорода, который необходим для дыхания человека в течение года.

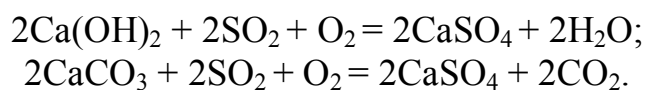
Действительно, при сжигании 1 л бензина в двигателе внутреннего сгорания расходуется до 1,5 кг кислорода, если углеводородное горючее сгорает до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . К сожалению, часть горючего при переходных режимах работы двигателя сгорает не полностью или окисляется только до CO.



Автомобильный транспорт служит основным источником загрязнения воздуха больших городов и прилегающих территорий. Поскольку на одну весовую часть горючего приходится до 15 весовых частей воздуха, то кроме  $\text{CH}_x$  и CO в атмосферу выбрасываются продукты окисления атмосферного азота, в основном NO и  $\text{NO}_2$ . Масса кислорода в современной атмосфере составляет  $1,5 \cdot 10^{15}$  т.

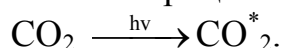
*Рис. 8.3. Леса – это «легкие планеты»* Некоторые сорта бензина содержат в качестве антидетонационной добавки тетраэтилсвинец  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Поэтому и по сию пору автомобильный выхлоп служит основным источником загрязнения атмосферы свинцом и его соединениями. В промышленных районах и вдоль дорог содержание свинца в 25–30 раз больше, чем в сельской местности.

Твердое топливо, особенно низкосортные каменные угли и некоторые мазуты, при сжигании загрязняет атмосферу оксидами серы  $\text{SO}_x$ , если не использовать химические поглотители. Так, обработка токсичных газов гашеной известью или известняком позволяет поглотить до 90 %  $\text{SO}_2$ .



Нарушение кислородного баланса связывают с уменьшением площади «легких планеты», вызванным нерациональной вырубкой лесов Сибири и Южной Америки, загрязнением мирового океана.

В тропосфере фотохимические процессы ограничены реакцией



Ученые считают, что все возрастающее выделение  $\text{CO}_2$  в атмосферу может привести к изменению климата на Земле. Углекислый газ атмосферы свободно пропускает на Землю излучение Солнца, но сильно задерживает излучение Земли. Это создает так называемый парниковый эффект – слой углекислого газа играет такую же роль, как стекло в теплице. Поэтому увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере может стать причиной потепления на Земле, привести к таянию полярных льдов и вызвать катастрофическое повышение уровня Мирового океана на 4–8 м.

Противоположный эффект вызывает накопление в атмосфере пыли. Запыленность атмосферы задерживает излучение Солнца и тем самым может привести к понижению температуры на Земле. Как полагают, активная деятельность вулканов и связанная с ней запыленность атмосферы Земли в свое время послужили причиной существования ледникового периода на Земле.

Ежегодно в атмосферу выделяется около 150 млн т оксида серы (IV). Наибольшее количество этого газа выбрасывают тепловые электростанции и предприятия цветной металлургии в результате окислительного обжига сульфидных руд.

Оксид углерода (II) взаимодействует с гемоглобином крови в 200 раз активнее кислорода и снижает способность крови быть его переносчиком. Поэтому даже при незначительных концентрациях CO в воздухе он оказывает вредное воздействие на здоровье (вызывает головную боль, снижает умственную деятельность). Оксид серы (IV) вызывает спазмы дыхательных путей, а оксиды азота – общую слабость, головокружение, тошноту. В нижних слоях атмосферы процессы с участием солнечного излучения и продуктов автомобильных выхлопов обуславливают образование «*фотохимического смога*», основу которого составляет *пероксиацетилнитрат (ПАН)*.

Смог начинает развиваться с появлением первичных продуктов, загрязняющих атмосферу, которые сами по себе могут быть неядовитыми и неактивными в химическом отношении.

Атмосфера постоянно пополняется газами биохимического происхождения, образующимися при разложении микроорганизмами продуктов растительного и животного происхождения:  $\text{CH}_4$  и другие углеводороды,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Под воздействием на горные породы высоких температур и давлений в атмосферу поступают газы химического происхождения ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), а также продукты вулканического происхождения и, наконец, газообразные продукты радиоактивного распада ( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Rn}$ ).

### 8.1.3. Химические процессы в стратосфере и ионосфере

В стратосфере фотохимические процессы более разнообразны. Во-первых, это образование  $\text{O}_3$ , концентрация которого по сравнению с тропосферой возрастает в 200 раз и достигает  $100 \text{ млн}^{-1}$ . Молекулы  $\text{O}_3$  очень неустойчивы, хотя постоянно образуются под действием солнечного излучения в диапазонах 135–176 нм и 240–260 нм по реакциям:

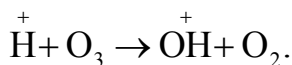
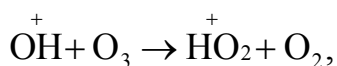
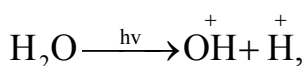
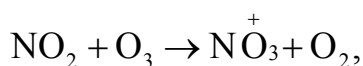
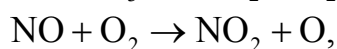
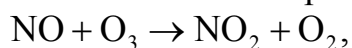


где М – какая-нибудь третья частица ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$ );  $\text{млн}^{-1}$  – миллионная доля, определяющая число частиц, приходящихся на миллион частиц.

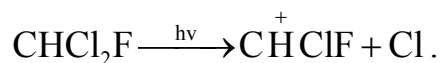
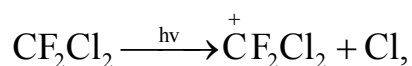
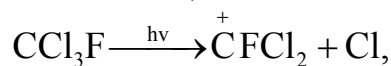
Разрушение озона связано с реакциями  $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$  или  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$  ( $\nu = 200\text{--}300 \text{ нм}$ ). Эти реакции поддерживают динамическое равновесие образования и распада  $\text{O}_3$  в естественных условиях. Последняя фотохимическая реакция защищает биосферу от губительного для нее ультрафиолета.

Антропогенное воздействие на озонный слой обусловлено следующими цепными реакциями:

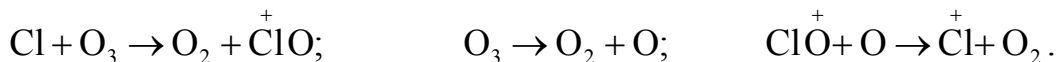
#### 1. Выбросы высотных самолетов и ракет



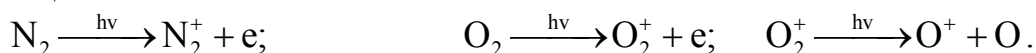
2. Фреоны ( $h\nu = 175\text{--}220\text{ нм}$ )



Свободные атомы Cl взаимодействуют с озоном, способствуя разрушению озонового слоя:



В *ионосфере* на высоте выше 80 км происходят реакции фотоионизации:



Эти молекулярные ионы вступают в реакции; переход в основное состояние этих частиц является причиной северных сияний. Эти реакции дополняются еще реакциями перехода возбужденных атомов и молекулярных ионов в основное состояние:  $\text{O}^* \rightarrow \text{O} + h\nu$  (зеленая и красная области) и  $\text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2 + h\nu$  (фиолетовая и синяя области).

#### 8.1.4. Охрана гидросферы

Безбрежная ширь океана  
И тихая заводь пруда,  
Струя водопада и брызги фонтана  
И все это – только вода.  
Высокие гребни вздымая,  
Бушует морская вода  
И точит, как будто играя,  
Большие морские суда.  
В кружева будто одеты  
Деревья, кусты, провода.  
И кажется сказкою это.  
А, в сущности – просто вода.  
В. Федоров

Особенности *гидросферы* определяются особенностями воды: её физические свойства обусловлены химическим строением.

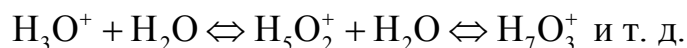
Вода  $\text{H}_2\text{O}$  на 99,73 % состоит из  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ , но в природе встречается еще дейтерий (стабилен)  $^2\text{D}$  и тритий ( $^3\text{T}$ ,  $-\beta$ ), а если принять во внимание, что, кроме  $^{16}\text{O}$ , есть еще  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ , то в природе встречается девять разновидностей воды.



Жидкая вода имеет максимальную плотность при 4 °С (принята за единицу), а переход в твердое состояние, сопровождающийся изменением упаковки молекул, понижает плотность до 0,9. Это обстоятельство (лед плавает) и малая теплопроводность льда во многом способствуют стабилизации процессов в гидросфере.

Все свойства воды обусловлены наличием двух неподеленных электронных пар у атома кислорода, атомные орбитали которого гибридизированы по  $sp^3$ -типу, и способностью атомов водорода соседних молекул образовывать с этими неподеленными электронными парами достаточно прочные водородные связи. В результате как жидкая, так и кристаллическая вода (лед) оказывается хорошо структурированной, хотя число локальных нарушений дальнего порядка при плавлении возрастает.

Экспериментально установлено, что протон в воде может быть только гидратированным. Гидратация не исчерпывается реакцией  $H^+ + H_2O = H_3O^+$ . Последовательно может присоединиться несколько молекул воды



Исходя из постоянства произведения ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , образующихся при диссоциации  $H_2O = H^+ + OH^-$ , важнейшим критерием поддержания жизнеспособности условий в воде и почве является узкий интервал изменений водородного показателя (рН) в пределах 6–9. В природной воде, прежде всего, растворяются газы атмосферы:  $O_2$ ,  $N_2$  (рис. 8.4) и  $CO_2$ .

Хотя растворимость кислорода в два раза больше растворимости азота, но из-за большего парциального давления (78 %) в природной (дождевой) воде азота растворено в два раза больше, чем кислорода. Минерализация воды приводит к уменьшению растворимости воздуха. Так, при 0 °С растворимость кислорода (чистого) составляет 49 мл/л, а в морской воде – только 15 мл/л. Необходимое для окисления растворимых в воде веществ количество кислорода называется биохимической потребностью в кислороде (БПК).

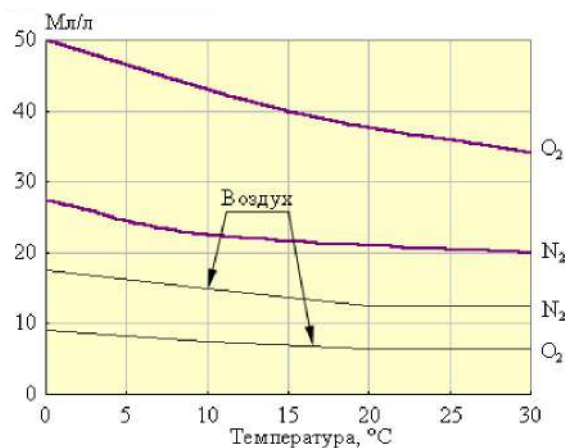
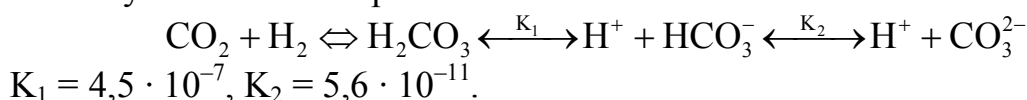


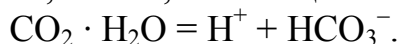
Рис. 8.4. Растворимость  $N_2$  и  $O_2$  воздуха и чистых азота и кислорода при атмосферном давлении

Так, чистая вода, вытекающая из-под ледников, имеет БПК  $< 1 \text{ млн}^{-1}$ , пригодная для питья —  $< 5 \text{ млн}^{-1}$ , а канализационная —  $100\text{--}500 \text{ млн}^{-1}$ . Большую проблему создают попадающие в водоемы нитраты и фосфаты, поскольку они при неумелом использовании вызывают заболевание малопроточных водоемов и прудов.

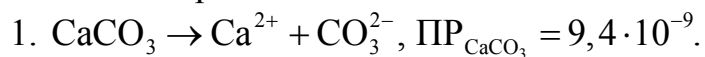
Растворение  $CO_2$  в воде сопровождается химическим взаимодействием с установлением равновесия

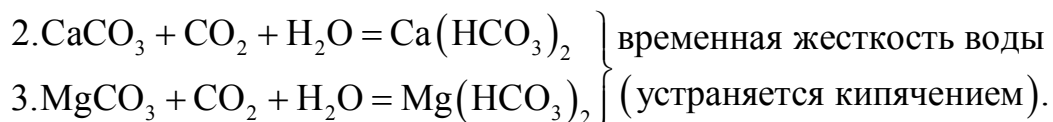


Обычные методы измерения констант диссоциации не позволяют отличить растворенный  $CO_2$  от  $H_2CO_3$  в растворе. Так как равновесие устанавливается быстро, то за константу равновесия этой реакции  $K_{\text{равн}} = [H_2CO_3] / [CO_2] \cdot [H_2O]$  обычно принимают первую константу диссоциации угольной кислоты ( $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ). Вместе с тем найдено, что  $H_2CO_3 / CO_2 = 0,0037$ ; это означает, что только 0,37 % растворенного  $CO_2$  находится в виде  $H_2CO_3$ . Если бы весь растворенный  $CO_2$  находился в виде  $H_2CO_3$ , то  $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ , что позволяет отнести  $H_2CO_3$  к умеренно сильным кислотам. Практически из-за быстрого установления равновесия гидратации  $CO_2$  приходится пользоваться не действительной константой диссоциации  $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ , а кажущейся  $K_1 = [H^+] \cdot [H_2CO_3] / CO_2 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ , относящейся к реакции:



Другим источником поступления карбонат- и бикарбонат-ионов являются карбонаты:





Равновесие, устанавливающееся между  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и бикарбонат-ионом, определяет буферную емкость природных вод, что очень важно для поддержания постоянства в них pH. pH почвенных вод может колебаться от 3 до 10. Однако кислотность почв, благоприятных для произрастания растений, мало отличается от  $\text{pH} = 6$ . Морские организмы еще более чувствительны к pH среды обитания. Океаническая вода имеет  $\text{pH} = 8$ , а pH прибрежных вод  $\approx 9$ . При  $\text{pH} < 7,5$  многие морские организмы погибают. При  $\text{pH} < 7,0$  морские организмы уже не в состоянии образовывать карбонатные скелеты.

Следует отметить, что произведение растворимости  $\text{CaCO}_3$  в морской воде при  $20^\circ\text{C}$  более чем в 100 раз превышает таковое в пресной воде из-за влияния других ионов. А произведение концентраций  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$  на глубинах до 1 км превышает произведение растворимости  $\text{CaCO}_3$ , что предопределяет способность некоторых морских организмов извлекать растворенный  $\text{CaCO}_3$  для построения раковин и скелетных тканей.

С глубиной концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  снижается, что способствует растворению  $\text{CaCO}_3$ , составляющего основу раковин и скелетных тканей отмерших организмов.

Кроме  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , морская вода содержит катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , определяющие ее соленость (S). За величину солености принят вес сухого остатка после упаривания 1 кг морской воды и перевода карбонатов в оксиды, бромидов, иодидов в хлориды, а органические вещества сгорают при  $480^\circ\text{C}$ . Соленость измеряется в г/кг или промилле (‰).

Мировой океан содержит до  $10^{17}$  тонн минерального сырья, включая серебро ( $5 \cdot 10^{10}$  т), золото ( $1,1 \cdot 10^7$  т).

Фитопланктон мирового океана продуцирует почти столько же кислорода, что и все зеленые растения суши.

Промышленные выбросы, попадая в воду, влияют не только на pH, но и на содержание анионов и растворимость газов, приводя иногда к гибели основных видов флоры и фауны в нем.

Наиболее опасными загрязнителями являются стронций, кадмий, свинец и особенно ртуть. Последняя может переходить в диметил-ртуть, которая, попадая с пищей (рыбой), воздействует на центральную нервную систему, вызывая психические и другие расстройства (болезнь Минимата).

Минералогический состав пресной воды определяет ее *жесткость* (устраняемую и постоянную), что требует специальной обработки перед использованием в нагревательных системах для предотвращения образования накипи.

Наилучшим решением промышленного водоснабжения является организация замкнутых водооборотных систем, полностью исключающих сброс в водоемы сточных вод.

#### 8.1.5. Химия литосферы

Толщина *литосферы* колеблется в пределах 10–100 км; 10–20 км над океанами, 35–50 км над материками, 70–80 км над горными массивами; масса литосферы составляет 0,3–0,4 % от массы Земли.

Верхние слои осадочного подслоя литосферы (до 2–3 км) называют литобиосферой. Толщина осадочного слоя может достигать 20 км, ниже расположены гранитный (до 40 км) и базальтовый (ниже 40 км) подслои (рис. 8.5).

В земной коре преобладают восемь элементов: кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний. На долю кислорода приходится почти половина массы земной коры. Распространенность химического элемента с ростом его порядкового номера заметно убывает. Наиболее распространенными являются элементы с порядковыми номерами до 28. Самые распространенные изотопы относятся к типу  $4n$ :  $^{16}\text{O}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Они составляют 86,3 % массы земной коры, изотопы  $4n + 3$  – 12,7 %, а  $4n + 1$  и  $4n + 2$  – менее 1 %.

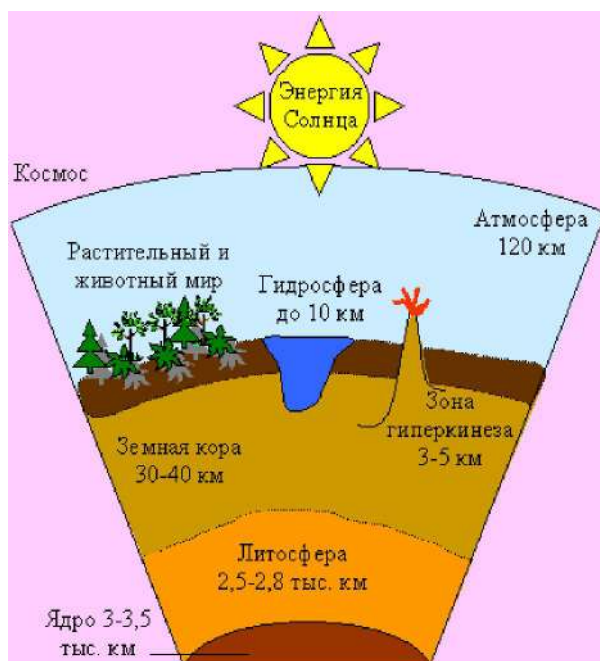


Рис. 8.5. Схематическое строение Земли

Все элементы земной коры согласно геохимической классификации делятся на пять групп: литофильные, халькофильные, сидерофильные, атмофильные и биофильные (табл. 8.2).

*Литофильные элементы* входят в состав силикатных, алюмосиликатных горных пород, образуют сульфатные, карбонатные, фосфатные, боратные и галогенидные минералы.

*Халькофильные элементы* образуют многочисленную группу сульфидных и теллуридных минералов. Они могут встречаться в самородном состоянии.

*Сидерофильные элементы* составляют большую часть полиметаллических руд, образуемых многими d- и f-элементами. Они тесно перемежаются с элементами, обнаруживая повышенное сродство к сере, мышьяку, а также фосфору, углероду и азоту.

*Атмофильные элементы* составляют основу земной атмосферы. За исключением водорода и углерода в атмосфере они находятся в виде простых соединений.

*Биофильные элементы* – это так называемые элементы жизни. Они делятся на макробиогенные (H, C, N, O, Cl, Br, S, P, Na, K, Mg, Ca) и микробиогенные (V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Si, Mo, F).

Таблица 8.2

*Геохимическая классификация элементов*

Литофильные	Халькофильные	Сидерофильные	Атмофильные	Биофильные
Li, Be, B, O, F, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sc, Mn, V, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Mo, I, Cs, Ba, La, Ln, Ac, Th, U	S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi	C, P, Fe, Co, Ni, Ge, Mo, Ru, Rh, Pb, Sn, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au	H, C, N, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	H, C, N, O, P, S, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Cl, Br, I, F, Si

#### 8.1.6. Техногенное воздействие на литосферу

Антропогенная деятельность приводит к заметному воздействию на некоторые участки литосферы, включая высочайшие горные вершины. Это приводит к эрозии и засорению почв, перераспределению минерального сырья при горнопромышленной деятельности. Особую опасность представляет добыча, производство и переработка радиоактивных материалов. Под воздействием сельскохозяйственной и про-

мышленной деятельности эрозия почвы происходит в 100–1000 раз быстрее, чем в природных условиях.

За последние годы потеряно 2 млрд га плодородных земель, что составляет более четверти сельскохозяйственных угодий. Города, дороги, промышленные сооружения уже вывели из землепользования 50 млн га (площадь Франции).

Природопреобразующая деятельность оказывает экологически опасное перераспределение вещества Земли – извлечение из недр и переработку огромного количества минерального сырья и углеводородного (твердого, жидкого и газообразного) топлива. При транспортировке, эксплуатации и переработке теряется значительная часть добытого. Так, при добыче каменного угля извлекается на поверхность огромное количество пустой породы, складываемой в терриконы. Большинство терриконов, содержащих и каменноугольные включения, тлеющие. На одну тонну калийного и фосфатного удобрения приходится соответственно 4 и 4,25 т отходов.

Промышленные и бытовые отходы являются глобальными проблемами современного состояния взаимоотношений человек–природа. Техногенная цивилизация находится у опасной черты, переход через которую грозит самому существованию на Земле человека как части природы. Поэтому перед человечеством стоит задача оптимизации техногенного преобразования природных систем. И на начальном этапе создания природосберегающих технологий, в частности малоотходных производств, в которых отходы одного производства служат сырьем для другого.

Основными принципами таких технологий должна быть комплексная переработка сырья и энергосбережение, замкнутые водо- и газооборотные системы, рациональное кооперирование, минимизация отходов и исключение неконтролируемых выбросов.

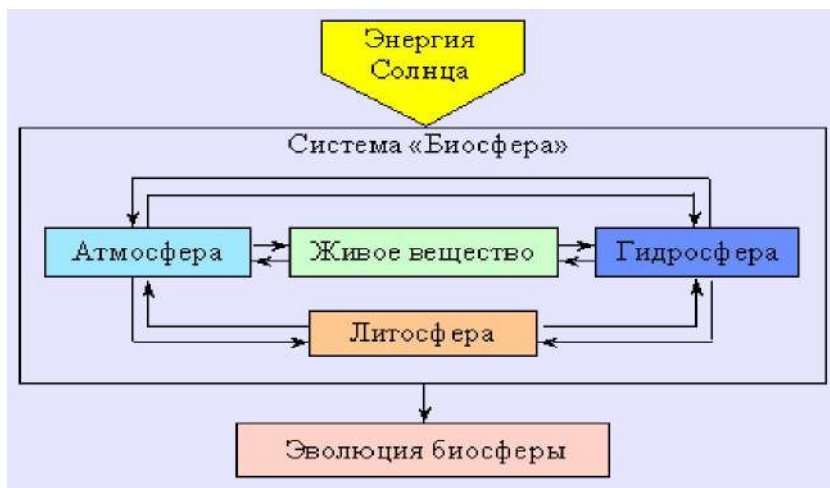
## **8.2. Биосферные процессы и экология**

В цветенье вешнем иль в снегу  
Земля всегда красавица,  
И за любовь она в долгу  
Пред Вами не останется.

*Биосфера* представляет оболочку Земли, включающую в себя как область распространения живого вещества, так и само это вещество.

Вернадский показал, что ведущим фактором, преобразующим лик Земли, является жизнь. В современном понимании биосфера Земли

представляет собой открытую систему со своими «входом» и «выходом». Блок-схема биосферной системы представлена на рисунке 8.6.



8.6. Схема биосферной системы

Организация любой системы зависит от числа ее компонентов и их иерархии. Каждая система имеет несколько уровней организации. Биосфера является наиболее сложной и высокоорганизованной системой. Современное состояние любой природной системы рассматривается как определенная стадия развития в процессе ее эволюционирования. В современном понимании биосфера Земли – глобальная открытая саморегулирующаяся система, работающая на солнечной энергии.

Продукты жизнедеятельности в конечном итоге имеют выход в геологию, т. е. на время выводятся из биосферного круговорота. Саморегулирование биосферы Земли обеспечивается живыми организмами. Биосферу можно рассматривать как кибернетическую систему, которая только тогда обладает устойчивостью для блокирования внешних и внутренних возмущений, когда она имеет достаточное внутреннее разнообразие.

Вещественное и энергетическое взаимодействие всех составляющих биосферу частей между собой и окружающей средой составляет основу экологии. Наиболее значимой частью экологии является техно-, по сути, антропогенная экология. Место экологии в современном естествознании схематически показано на рисунке 8.7.

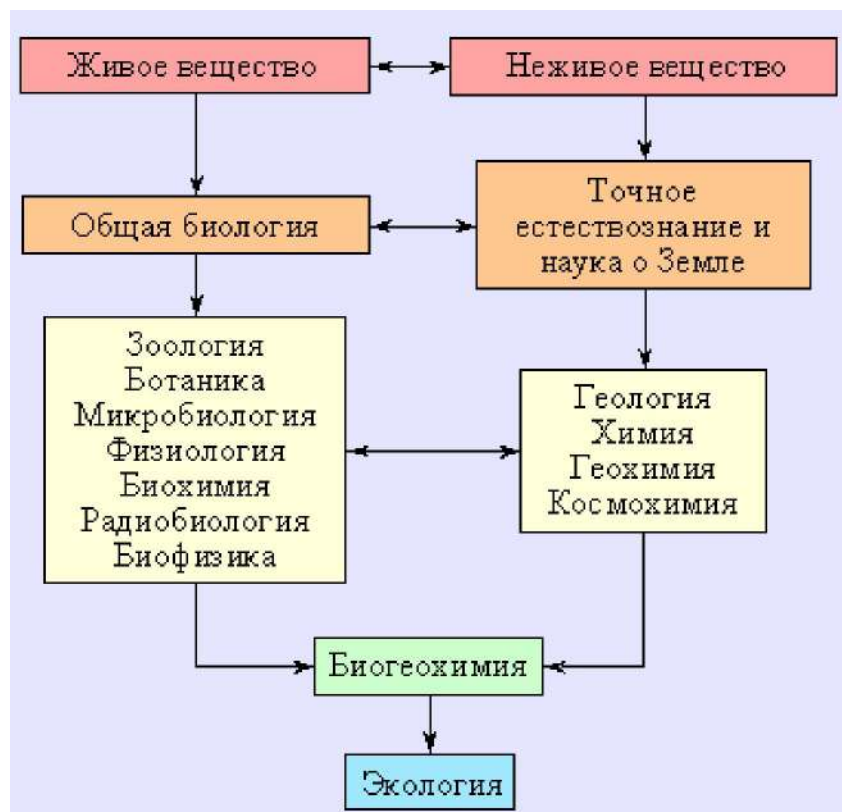


Рис. 8.7. Место экологии в естествознании

Для оптимального природопользования оценивают экологическое качество среды (в условных единицах). Точкой отсчета для оценки изменений служит некое *фоновое состояние* природной среды, которое не подвержено локальным антропогенным воздействиям. С экологических позиций антропогенное воздействие (тепловое, акустическое, световое, химическое, радиационное) создает помехи, которое повышает фоновое состояние (стандарт). Эти антропогенные помехи, в отличие от естественных, ведут не к отбору, а к угнетению и гибели организмов.

В основу стратегии развития биосферы положены следующие принципы:

- *технический прогресс* не только желателен, но и жизненно необходим;
- *народонаселение и ресурсы* не могут расти беспредельно;
- оптимальная емкость среды неизвестна;
- создания социально-экономического механизма гомеостаза в системе «человек–природа»;
- соблюдение законов оптимальности.



### 8.3. Комплексная переработка сырья. Утилизация и переработка отходов

Главная цель передовой технологии – отыскание способов производства полезного из бросового, бесполезного.

Д.И. Менделеев.

Химическая промышленность нашей страны выпускает 70 тыс. химических веществ, и их число продолжает расти по мере возрастания потребностей народного хозяйства. Большие задачи стоят перед химиками и технологами по созданию новых технологий и производству новых химических материалов.

Велика роль химической технологии в решении проблемы использования отходов не только химических предприятий, но и в особенности тепловых электростанций, горнодобывающей промышленности, металлургии и т. д. Д.И. Менделеев считал, что в химии нет отходов. Действительно, любые отходы могут быть использованы как сырье для получения других химических продуктов. Но пока отходы имеются почти в любом производстве. К тому же выбрасываются не только соединения ядовитые, загрязняющие атмосферу, воду и почву, но и содержащие ценные вещества.

Таким образом, важнейшей задачей химической технологии является комплексное использование сырья, создание производств без отходов. Сущность безотходной технологии передает следующая схема (рисунк 8.8).

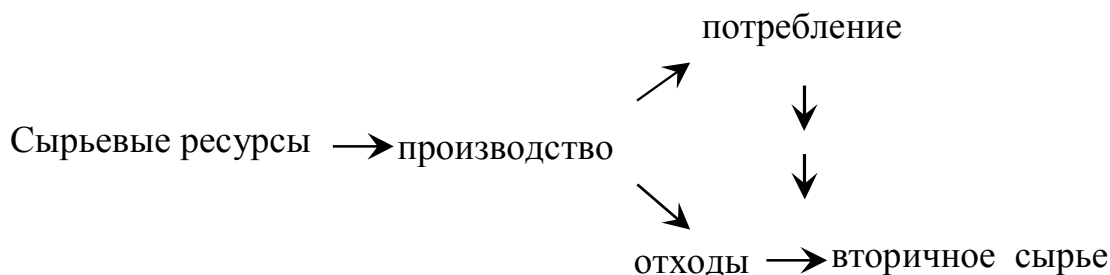


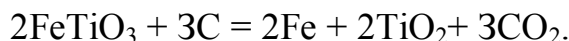
Рис. 8.8. Схема безотходной химической технологии

Примером комплексного использования сырья может служить переработка апатитнефелиновой руды. Эту руду флотацией разделяют на апатит и нефелин. Из апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  разложением серной кислотой получают фосфорную кислоту, фосфорные удобрения, производные фтора, гипс. При переработке нефелина  $\text{Na}_3\text{K}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_2$  получают гли-

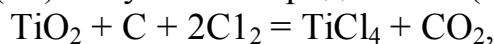
нозем, поташ, кальцинированную соду, портландцемент, а также галлий.

По безотходной технологии перерабатывают ильменит  $\text{FeTiO}_3$ .

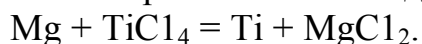
Для этого его спекают с коксом



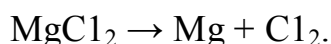
Из оксида титана (IV) получают хлорид титана (IV)



а из последнего – магнийтермическим методом – металлический титан

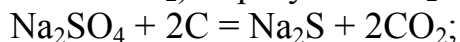


Образующийся при этом хлорид магния подвергают процессу электролиза



Магний и хлор возвращают в производство.

Разработаны комплексные методы переработки мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . При обменном разложении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  образуются сода и сульфат аммония (минеральное удобрение). По другому способу при восстановлении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  углем и последующей карбонизации раствора (действием  $\text{CO}_2$ ) образуется  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ :

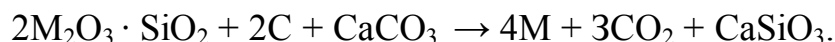


Сероводород переводят в серу.

Взаимодействием сильвинита  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  с оксидом углерода (IV) и аммиаком можно получить соду и азотно-калиевое удобрение ( $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ). Комплексное использование карналлита  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  позволяет получить  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ , а также магнезиальный цемент для изготовления огнеупорных изделий и строительных материалов (ксилолит и пр.).

Важнейшей народнохозяйственной проблемой является переработка шлаков пирометаллургических производств. Шлаки содержат оксиды кремния, алюминия, кальция, магния, железа, марганца, меди, никеля, кобальта, свинца, кадмия, редких металлов и других элементов. Состав шлаков зависит от вида сырья металлургического процесса.

Для выделения металлов (М) из шлаков предложен метод восстановления расплавленного шлака в электропечах коксом в присутствии извести



Образующийся силикат кальция – исходное вещество для производства строительных материалов.

Ставится задача создания территориально-промышленных комплексов с предприятиями, взаимосвязанными принципами безотходной технологии в масштабах всего экономического района.

Для кардинального решения проблем охраны окружающей среды необходимо международное сотрудничество.

Человек – часть природы, поэтому и производительную деятельность человека надо рассматривать в рамках природы и ее возможностей. В.И. Вернадский полагал, что человечеству предстоит научиться планомерно развивать биосферу, научиться такому образу поведения, который стимулировал бы дальнейший прогресс.

#### **8.4. Подготовка объектов окружающей среды к анализу**

Специфика объектов окружающей среды как объектов химического анализа заставляет подчеркнуть их изменяющийся состав, многокомпонентность и многофазность. Известным примером может быть ключевая роль оксидов азота в образовании фотохимического смога, усиливающегося под влиянием озона и углеводородов. Множество протекающих в природной среде химических, биохимических процессов предопределяет чрезвычайную сложность химических исследований. Это необходимо учитывать при анализе жидких средств: растворов (они могут быть истинными, коллоидными, насыщенными), суспензии, эмульсии, летучих и нелетучих твёрдых веществ, газов; при определении различных неорганических и органических веществ, исследовании живого вещества. Принципиально важны пробоотбор, сохранение и концентрирование проб и пробоподготовка, необходимая для перевода всех компонентов пробы в форму, удобную для проведения анализа. Для этого используют все способы, применяемые в химическом анализе: измельчение твердых образцов, растворение, обработка различными химическими реактивами, нагревание, один из наиболее современных приёмов – микроволновое и ультразвуковое облучение – всё для полного извлечения определяемых компонентов. Например, при учёте всех форм нахождения металлов в водах можно определить растворимые металлы (в фильтрате пробы, подкисленной азотной кислотой), суспендированные металлы (после кислотного озоления – «мокрого сжигания» кислотами – окислителями осадка на фильтре), общие металлы (после мокрого сжигания всей пробы), экстрагирующиеся металлы (анализ фильтра после обработки пробы смесью азотной и соляной кислот). Необходимо учитывать также способность ионов тяжёлых металлов к гидролизу и гидролитической полимеризации и лигандный состав природных вод – наличие гуминовых кислот и, следовательно, формы существования в них металлов. Сложность почв как объекта анализа определяется их гетерогенным и многофазным характером. Минеральная основа, органические и биологические компоненты: гумусовые вещества, почвенные

раствор и воздух – вот объекты анализа в этом случае. К ним следует прибавить ещё и оказывающие наиболее сильный загрязняющий эффект минеральные удобрения, пестициды и продукты их превращений.

При определении следов веществ чувствительности применяемых инструментальных аналитических методов иногда бывает недостаточно. В этом случае применяют различные способы аналитического концентрирования: экстракцию органическими растворителями, сорбционное концентрирование, дистилляцию, соосаждение, использование криогенных ловушек. Например, органические загрязнители, как правило, присутствуют в питьевой воде в очень малых количествах, порядка – часть на миллиард ( $10^{-6}$  мг/л).

Для выполнения определений их необходимо сконцентрировать. Летучие органические вещества извлекают из вод потоком инертного газа и улавливают твёрдыми адсорбентами. Далее нагреванием осуществляют их техническую десорбцию и переносят сконцентрированные компоненты из ловушки в газовый хроматограф. Нелетучие органические вещества экстрагируют органическими растворителями. Экстракты анализируют методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. Экстракцию веществами, находящимися в сверхкритическом состоянии (например, диоксидом углерода), упрощающую приготовление концентрата, используют при извлечении полициклических ароматических и гетероциклических углеводородов, пестицидов, полихлорированных бифенилов, диоксинов из твёрдых образцов, например почв.

### **8.5. Методы определения загрязняющих веществ**

Для решения этой задачи используют, помимо чисто химических методов, инструментальные методы современной аналитической химии, основанные на измерении различных физических свойств определяемых веществ или продуктов их химических превращений (аналитических реакций) с помощью физических и физико-химических приборов. Результат измерения, несущий *химико-аналитическую информацию*, часто называют *аналитическим сигналом*.

Спектроскопические методы анализа основаны на использовании взаимодействия атомов или молекул определяемых веществ с электромагнитным излучением широкого диапазона энергий. Это могут быть (в порядке уменьшения энергии) гамма-кванты, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое и видимое, инфракрасное, микроволновое и радиоволновое излучение. Сигналом может быть испускание или поглощение излучения. Важнейшими для экологического мониторинга, по видимому, атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный анализ, спек-

трофотометрический и флуориметрический методы, инфракрасная спектроскопия. Ценную информацию в анализе вод предоставляют электрохимические методы анализа: потенциометрия, полярографические и кулонометрические методы.

Исключительно мощное средство контроля загрязнения различных объектов окружающей среды – хроматографические методы, позволяющие анализировать сложные смеси компонентов. Наибольшее значение приобрели тонкослойная, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная и ионная хроматография.

При анализе смесей сложного состава особенно эффективно сочетание хроматографии с инфракрасной спектроскопией и особенно с масспектрометрией. Так определяют пестициды, полихлорированные бифенилы, диоксины, нитрозоамины и другие токсичные вещества. Ионная хроматография удобна при анализе катионного и анионного составов вод. Цель качественного анализа – определение элементного состава исследуемого объекта. При этом цель количественного анализа – установление количественного соотношения составных частей исследуемого объекта.

Все аналитические методы не в состоянии охватить функциональное разнообразие загрязняющих веществ. Информацию о биологической опасности дают биологические методы. Результаты наблюдений за изменениями состояния биосферы используют для оценок и прогноза. Это предопределяет высокую требовательность к правильности результатов химико-аналитического исследования природной среды.

## **МОДУЛЬ 9. МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ К КУРСУ ОБЩЕЙ ХИМИИ**

### **9.1. Модульная структура содержания теоретического раздела дисциплины**

#### **Модуль 1**

##### **Основы атомно-молекулярного учения.**

##### **Основные химические понятия и законы. Номенклатура**

Место и роль химии в системе наук, в научном мировоззрении. Становление и развитие Томского политехнического университета.

Химия как раздел естествознания – наука о веществах и их превращениях. Понятие о материи и движении, вещество и поле. Предмет химии и ее связь с другими науками. Значение химии и химической промышленности. Атомно-молекулярное учение. Основные химические законы и понятия. Классификация. Номенклатура

##### *Цели изучения раздела:*

- уметь вычислять эквивалентные массы элементов и сложных веществ;
- вычислять массы (объемы) исходных веществ и продуктов реакций;
- вычислять параметры газообразных веществ по уравнению состояния.

##### **Методические указания по изучению разделов:**

##### **«Основы атомно-молекулярного учения».**

##### **«Основные химические понятия и законы». «Номенклатура»**

При изучении тем этого раздела необходимо знать смысл таких понятий, как, моль, эквивалентная масса, атомная масса, молекулярная масса. Напомним, что моль – это количество вещества, которое содержит число частиц (атомов, молекул, ионов) столько, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода. Эквивалент – это количество вещества, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество в химических реакциях. Масса 1 моля эквивалента называется эквивалентной массой.

Литература: [24], с. 5–19; [4], с. 14–16.

## **Модуль 2**

### **Энергетика химических процессов. Химическое сродство**

Химическая термодинамика. Система термодинамических понятий: система, химическая фаза и компонент, гомо- и гетерогенные системы, термодинамические параметры и функции. Внутренняя энергия, теплота и работа. Применение первого начала термодинамики к простейшим процессам. Тепловой эффект и энтальпия химической реакции. Термохимические уравнения и их стандартная энтальпия. Экзотермические и эндотермические реакции. Энтальпия образования химического вещества. Закон Гесса и следствия из него. Термохимические расчеты. Значения и недостатки первого начала термодинамики.

Второе начало термодинамики. Энтропия системы вещества. Вычисление изменения энтропии в химических реакциях. Второй и третий законы термодинамики. Энергия Гиббса. Энтальпийный и энтропийный факторы и направление процесса. Влияние температуры на направление процесса. Альтернативные источники энергии. Водородные разработки. Ядерные реакции и ядерная энергия. Радиоактивность и радиационная защита.

*Цели изучения раздела:*

- уметь вычислять энтальпию образования химического соединения;
- вычислять  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$  химических процессов при стандартных условиях;
- рассчитывать температуру равновесного состояния, используя уравнения Гиббса;
- знать методы измерения радиоактивности и радиационной защиты.

#### **Методические указания по изучению раздела «Энергетика химических процессов. Химическое сродство»**

При изучении тем этого раздела необходимо *обратить внимание* на правильное указание знака теплового эффекта. В настоящее время используется термодинамическая система знаков, в соответствии с которой считается положительным тепловой эффект эндотермической реакции и отрицательным – реакций, протекающих с выделением тепла (экзотермических). При термохимических расчетах можно применять вывод из закона Гесса.

*Важно отметить*, что самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции, т. е. тепловой эффект реакции не всегда является критерием самопроизвольного протекания той или иной реакции. При химических реакциях проявляется закон единства и борьбы противоположностей с одной стороны, система стремится

к уменьшению запаса энергии, а с другой стороны – к увеличению беспорядка. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют энтропией. Обе эти тенденции системы отражает движущая сила процесса, называемая энергией Гиббса. Самопроизвольно протекают процессы, идущие в направлении убывания энергии Гиббса.

Литература: [3], С.176–212; [12], С. 93–113; [24], С. 136–152; [4], С. 156–163.

### **Модуль 3**

#### **Химическая кинетика и равновесие**

Гомогенные и гетерогенные системы. Средняя и истинная скорость. Константа скорости реакции. Кинетические уравнения, порядок реакции и порядок по веществу, экспериментальный способ установления частных регулирования. Скорость гомогенных реакций. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия порядков. Распределение молекул вещества по энергиям, энергия активации. Уравнение Аррениуса, методы расчета энергии активации. Энергетический профиль реакций. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Фазовое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье. Катализ. Гомогенный и гетерогенный катализ. Каталитические системы. Правило Вант-Гоффа. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Исходные и равновесные концентрации реагирующих веществ. Константа равновесия. Взаимосвязь константы равновесия и энергии Гиббса. Принцип Ле-Шателье. Влияние концентрации реагентов, температуры и давления на состояние равновесия.

*Цели изучения раздела:*

- уметь вычислять скорость химической реакции в зависимости от концентрации и температуры;
- записывать выражение константы равновесия по уравнению реакции для гомогенной и гетерогенной системы;
- рассчитывать константу равновесия, исходные и равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакций;
- указывать направление смещения равновесия, применяя принцип Ле-Шателье.

#### **Методические указания по изучению раздела «Химическая кинетика и равновесие»**

Важно уяснить, что неравенство  $\Delta G \leq 0$  не является еще полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетической возможности реакции.



Наиболее распространенной ошибкой при написании выражений скорости и константы равновесия гетерогенных реакций является введение в эти выражения концентраций твердых веществ. Закон действия масс абсолютно применим только к газообразным и растворимым веществам, поэтому необходимо четко различать гомогенные и гетерогенные реакции. Это важно и при определении направления смещения равновесия реакций. Принцип смещения равновесия (Ле-Шателье) требуется тщательно проработать, т. к. этот принцип имеет важное значение для понимания химических процессов и применяется при изучении многих разделов химии.

Литература: [3], С. 197–223; [24], С. 134–150; [4], С. 163–173.

#### **Модуль 4**

##### **Строение вещества**

Основные сведения о строении атома. Изотопы. Изобары. Корпускулярно-волновая двойственность электрона. Волновые уравнения электронов в атомах. Квантовые числа. Принцип неопределенности. Уравнение Шредингера и выводы из него. Уравнение де Бройля. Волновая функция. Электронные оболочки атомов. Характеристика поведения Гейзенберга. Принцип Паули. Типы орбиталей и порядок заполнения электронных уровней. Правило Гунда.

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева. Периодичность изменения свойств химических элементов. Энергия ионизации сродства к электрону. Электроотрицательность элементов. Радиусы атомов и ионов.

Природа связи и типы химической связи. Энергия связи, длина связи, насыщенность, валентный угол, полярность связи. Понятие молекулы и дипольный момент. Ковалентная связь. Объяснения ковалентной связи с точки зрения квантовой механики. Зависимость изменения потенциальной энергии молекул от межъядерного расстояния. Метод ВС. Определение и изображение  $\sigma$  и  $\pi$ -связей.

Гибридизация связи. Водородная связь. Металлическая связь. Структура твердых тел (виды кристаллических решеток и связей между составляющими частицами кристаллов). Метод молекулярных орбиталей.

Донорно-акцепторная связь. Ионная связь, ее свойства и энергия.

*Цели изучения раздела:*

- уметь составлять электронные и электронно-графические формулы атомов и ионов;
- характеризовать набором 4-х квантовых чисел состояние электрона в атоме;

- определять валентные возможности атомов в основном и возбужденном состояниях;
- объяснять закономерности в изменении радиусов и энергий ионизации атомов и электроотрицательностью в периодах и группах периодической системы;
- описывать природу химической связи в молекуле, указывать наличие в ней  $\sigma$  и  $\pi$ -связей;
- указывать тип гибридизации валентных орбиталей атома, определять геометрическое строение простейших молекул;
- строить энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для двухатомных молекул и молекулярных ионов, различать диа- и парамагнитные молекулы; вычислять порядок связи, оценить прочность связи;
- устанавливать взаимосвязь между типом химической связи и свойствами веществ, энергией связи в реагентах и продуктах реакции и  $\Delta H_{\text{х.р.}}$ .

#### **Методические указания по изучению раздела «Строение вещества»**

Обратить внимание на то, что в связи с корпускулярно-волновой двойственностью электрона в современной модели атома не существует понятия орбиты. Квантовая механика ввела понятие пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона. Это пространство получило название орбитали. Вводится понятие электронного облака. Размеры, форма и расположение облаков определяется квантовыми числами. Периодический закон и периодическая система химических элементов являются незыблемой основой систематически различных свойств химических элементов и их соединений. Периодичность электронных структур элементов приводит к периодическому уменьшению ряда свойств элементов, в частности атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону. Необходимо проследить за изменением размеров атомов и ионов в периодах и группах периодической системы, т. к. величина радиуса определяет многие свойства атома и, прежде всего, восстановительные и окислительные свойства.

Проблема химической связи и строения соединений – одна из важнейших проблем современной химии. Образование химического соединения (молекулы, сложного иона и т. д.) происходит потому, что оно приводит к выигрышу энергии. Молекулярное состояние вещества при обычных условиях устойчивее, чем атомное. Атомы соединяются в молекулы в результате возникновения химических связей между ними, число этих связей определяет валентность атома, описание химической

связи является весьма трудной задачей. Поэтому в настоящее время наиболее распространены упрощенные полуэмпирические методы: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО). В основе методов лежат представления квантовой механики.

Литература: [3], С. 6–43, С. 47–106; [12], С. 37–70; [12], С. 76–93; [24], С. 70–94; [4], С. 115–158; [12], С. 10–37; [24], С. 20–67; [4], С. 46–109.

## **Модуль 5**

### **Комплексные соединения**

Структура комплексных соединений. Атомы и ионы как комплексообразователи. Различные типы лигандов в комплексных соединениях. Соединения комплексных анионов, катионов и нейтральные комплексы. Устойчивость комплексных соединений. Рассмотрение химической связи в КС с точки зрения электростатической теории, метода валентных связей, теории кристаллического поля. Объяснение на их основе координационных чисел комплексообразователей, формы, окраски и магнитных свойств комплексных соединений.

*Цели изучения раздела:*

- уметь составлять формулы комплексных соединений;
- записывать выражение константы нестойкости комплексных соединений и их диссоциацию;
- характеризовать химическую связь в комплексных соединениях с позиции метода валентных связей и теории кристаллического поля;
- обоснование координационных чисел комплексообразователей, формы и магнитных свойств комплексных соединений.

*Методические указания по изучению раздела:*

*Комплексные соединения*

Изучая комплексные соединения, необходимо обратить внимание на то, что они могут образоваться при сочетании электронейтральных насыщенных молекул простых и сложных веществ.

Следует считать, что комплексообразование происходит во всех случаях, когда из менее сложных систем образуются системы более сложные. Комплексные соединения в своем составе содержат положительные или отрицательные сложные, так называемые, комплексные ионы. Комплексные ионы могут быть и нейтральными. Устойчивость комплексного иона характеризуется константой нестойкости. Существуют комплексные соединения, которые в водном растворе распадаются почти полностью на простые ионы и молекулы. Такие комплексные соединения называются двойными солями.

Литература: [3], С. 107–111.

## **Модуль 6**

### **Растворы**

Основные характеристики растворов и других дисперсных систем. Их классификация. Термодинамика растворения и растворимость. Способы количественного выражения состава растворов. Растворы неэлектролитов. Коллигативные свойства растворов: давление насыщенного пара растворителя над раствором, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление. Законы Рауля. Законы Вант-Гоффа. Определение молярных масс неэлектролитов по свойствам их растворов.

Растворы электролитов и их коллигативные свойства. Отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов. Особенности воды как растворителя. Электролитическая диссоциация, ее причины. Свойства растворов электролитов. Обменные реакции в растворах электролитов. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Константы диссоциации слабых электролитов. Ионные реакции. Произведение растворимости.

Электролитическая диссоциация воды. Кислотно-основные реакции. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Индикаторы. Гидролиз солей. Количественный и качественный анализ. Химический и физико-химический анализ. Равновесие в гетерогенных системах. Диаграммы плакости.

*Цели изучения раздела:*

- уметь решать задач с использованием различных способов выражения концентрации растворов;
- пользоваться фазовой диаграммой воды для иллюстрации свойств растворов неэлектролитов, упругости пара растворов ( $T_{\text{крист}}$ ,  $T_{\text{кип}}$ ,  $T_{\text{осм}}$ );
- записывать уравнения ионизации солей, кислот и оснований, по значениям  $K$  и  $pK$  сравнивать силу кислот и оснований;
- уметь записывать ионные уравнения реакций, воспользоваться кислотно-основными индикаторами;
- записывать процессы гидролиза солей в молекулярном и ионно-молекулярном виде;
- уметь строить и характеризовать диаграммы плавкости веществ.

## **Методические указания по изучению раздела «Растворы»**

Материал, связанный с изучением свойств растворов неэлектролитов (осмос и осмотическое давление, понижение температуры затвердевания и повышение температуры кипения растворов), может вызывать некоторые затруднения, поэтому необходимо разобраться в диаграмме зависимости давления пара чистого растворителя и раствора от температуры. Давление пара над чистым растворителем всегда больше, чем над раствором. Поэтому раствор с меньшим давлением насыщенного пара следует нагреть до большей температуры, чтобы давление пара достигало величины внешнего давления, и раствор закипел.

Изучению теории электролитической диссоциации важно уделить особое внимание, т. к. эта теория лежит в основе всех представлений о механизме реакций, протекающих в водных растворах электролитов. Следует обратить внимание на роль молекул растворителя в процессе диссоциации электролита на ионы.

При изучении гидролиза важно обратить внимание на то, что гидролиз соли можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой, т. е. гидролизу подвергаются только те ионы, которые обладают достаточным поляризующим действием. Обратите также внимание на то, что в обычных условиях, когда поляризующим действием обладают и катион, и анион одновременно. При составлении ионных уравнений необходимо пользоваться таблицей растворимости.

Литература: [3], С. 115–153; [12], С. 145–165; [24] С. 169–205; [4], С. 205–255.

## ***Модуль 7*** ***Электрохимические процессы***

Понятие о степени окисления элементов в соединении. Сущность окисления-восстановления. Электронные уравнения процесса окисления-восстановления. Окислительные и восстановительные свойства простых веществ и химических соединений. Типы окислительно-восстановительных реакций.

Понятие об электродных потенциалах. Гетерогенные окислительно-восстановительные процессы. Гальванические элементы. Строение двойного электрического слоя на границе электрод–раствор. Сольватация и механизм возникновения электродных потенциалов. Зависимость электродных потенциалов. Водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов. ЭДС гальванического элемента. Концентра-

ционные элементы. Сущность электролиза. Анодное окисление, катодное восстановление. Явление перенапряжения. Электролиз с нерастворимым и растворимым анодами. Применение электролиза. Законы Фарадея. Электролиз расплавов и растворов. Аккумуляторы. Основные виды коррозии. Классификация коррозионных процессов. Электрохимическая коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии.

Цели изучения раздела:

- уметь узнавать окислительно-восстановительные реакции (ОВР) и указывать окислители, восстановители и тип ОВР;
- составлять схемы гальванических элементов и других ХИЭЭ, описывать процессы на электродах;
- рассчитывать электродные потенциалы в нестандартных условиях, ЭДС гальванического элемента;
- записывать электродные процессы при электролизе растворов и расплавов солей;
- производить количественные расчеты по законам Фарадея (массу и эквивалентные массы продуктов электролиза, время, ток, количество электричества);
- записывать схемы электродных процессов при электрохимической коррозии;
- записывать уравнения реакций химической коррозии;
- выбирать способы защиты от коррозии реальных конструкций.

#### **Методические указания по изучению раздела «Электрохимические процессы»**

Теория гальванических элементов и равновесных электродных потенциалов является весьма важной, т. к. лежит в основе всех разделов электрохимии, в том числе электрохимической коррозии, электролиза и т. д. При рассмотрении систем, состоящих из двух электродов, погруженных в раствор электролита, в первую очередь рекомендуется установить значения электродных потенциалов, затем определить знаки потенциалов на электродах (в гальваническом элементе анод – «минус», катод – «плюс») и направление тока во внешней цепи от катода к аноду.

При изучении темы «Электролиз» важно полностью проводить сопоставление процессов электролиза с процессами, протекающими в гальванических элементах, выделяя как отрицательные, так и сходные черты. Необходимо четко уяснить, что электролиз используется для проведения таких окислительно-восстановительных реакций, которые не могут протекать самопроизвольно и требуют затраты энергии (в отличие от процессов, протекающих в гальваническом элементе). Не сле-

дует путать знаки зарядов: при электролизе катод – «минус», а анод – «плюс». В то же время и в гальваническом элементе и при электролизе на аноде протекает процесс окисления.

Процессы электрохимической коррозии следует объяснять на основе величины стандартных электродных потенциалов. Металл, обладающий более отрицательным потенциалом, будет служить анодом и претерпевать окисление (корродировать), менее активный металл коррозии не подвергается. Обратите также внимание на восстановительные процессы на катоде, на котором происходит либо восстановление водородных ионов (водородная деполяризация), либо растворенного в воде кислорода (кислородная деполяризация).

Причиной возникновения электрохимической коррозии может быть неодинаковый доступ кислорода (воздуха), к различным участкам металла (различие в аэрации), контакты деформированного и недеформированного участка металла и другие факторы.

Литература: [3], С. 234–245; [1], С. 178–182; [4], С. 293–304.

## **Модуль 8**

### **Химия окружающей среды**

Проблемы защиты окружающей среды. Охрана атмосферы. Химические процессы в тропосфере. Химические процессы в стратосфере и ионосфере. Охрана гидросферы. Химия литосфер. Техногенное воздействие на литосферу. Биосферные процессы и экология. Комплексная переработка сырья. Утилизация и переработка отходов. Подготовка объектов окружающей среды к анализу. Методы определения загрязняющих веществ.

#### **9.2. Рейтинговая система оценки знаний студентов**

##### **Текущий и итоговый контроль результатов изучения дисциплины**

При изучении курса «Общая химия» используется рейтинговая система оценки знаний студентов. В течение семестра студент может набрать 60 баллов. Максимальная рейтинговая оценка (общий рейтинг ОР) дисциплины составляет 60 баллов. В нее входят: 1) рейтинг лабораторных работ (РЛР); 2) рейтинг практических занятий (РПЗ); 3) рейтинг рубежного контроля (РРК); 4) рейтинг домашнего задания (РДЗ); 5) рейтинг зачетной работы (РЗ).

Рейтинг лабораторных работ (РЛР) – это оценки за лабораторные работы.

Рейтинг домашнего задания (РДЗ) – это оценки за решение 20 задач домашнего задания. Если ИДЗ решено правильно и «сдано» в срок,

то оно оценивается в 4 балла. ИДЗ, «сданные» с опозданием, оцениваются в 2 балла.

В семестре студенты выполняют две рубежных контрольных работы, максимальный РРК равен 20 баллов.

Рейтинг лекций (РЛ) предполагает проработку и дополнение лекций конспектами самостоятельно изученного материала.

В конце семестра подсчитывается рейтинг семестра (РС), максимальное значение которого 60 баллов:

$$РС = РЛР + РПЗ + РДЗ + РРК = 60 \text{ б.}$$

Студент допускается к сдаче зачета (написанию зачетной работы), если он полностью выполнил учебный план (домашнее задание сдано, пропущенные занятия отработаны) и если его рейтинг (РС) более 35 баллов.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Ахметов Н.С. – М.: Высшая школа, 1988. – 557 с. (книга одного автора)
2. Браун Т. Химия – в центре наук / Браун Т., Лемей Г.Ю. – М.: Мир, 1983. Ч. 1, 2. – 654 с. (книга двух авторов)
3. Глинка Н.Л. Общая химия / Глинка Н.Л. – Ленинград, Химия, 2000. – 730 с. (книга одного автора)
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Глинка Н.Л. – Л. Химия, 1997. – 322 с. (книга одного автора)
5. Гельфман М.И. Химия. / Гельфман М.И., Юстратов В.П. – СПб.: Лань, 2001. – 286 с. (книга двух авторов)
6. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. – М.: Химия, 2000. – 380 с. (книга двух авторов)
7. Кемпбелл Дж. Современная общая химия / Кемпбелл Дж. – М.: Мир, 1975. Т. 1–3. – 560 с. (книга одного автора)
8. Коровин Н.В. Общая химия / Коровин Н.В. – М.: Высшая школа, 1998. – 383 с. (книга одного автора)
9. Костромина Н.А. Химия координационных соединений / Костромина Н.А., Кумок В.Н. – М.: Высшая школа, 1990. – 320 с. (книга двух авторов)
10. Коттон Ф. Современная неорганическая химия / Коттон Ф., Уилкинсон Дж. – М.: Мир, 1969. Ч. 1. – 574 с. (книга двух авторов)
11. Коттон Ф. Основы неорганической химии / Коттон Ф., Уилкинсон Дж. – М.: Мир, 1979. – 618 с. (книга двух авторов)
12. Курс общей химии / под ред. Н.В. Коровина, 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1990. – 448 с.
13. Некрасов Б.В. Основы общей химии. В 2 т. / Некрасов Б.В. – М.: Химия, 1973. – Т.1 – 656; Т.2 – 688 с. (книга одного автора)
14. Неницеску К. Общая химия / Неницеску К. – М.: Мир, 1968. – 396 с. (книга одного автора)
15. Николаев Л.А. Общая и неорганическая химия / Николаев Л.А. – М.: Просвещение, 1974. – 330 с. (книга одного автора)
16. Общая химия / под ред. Е.М. Соколовской. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 420 с.
17. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия / Павлов Н.Н. – М.: Дрофа, 2002. – 495 с. (книга одного автора)
18. Полинг Л. Общая химия / Полинг Л. – М.: Мир, 1974. – 846 с. (книга одного автора)

19. Полинг Л. Химия / Полинг Л., Полинг П. – М.: Мир, 1978. – 720 с. (книга двух авторов)
20. Рэмсден Э. Н. Начала современной химии / Рэмсден Э.Н. – Л.: Химия, 1989. – 530 с. (книга одного автора)
21. Савельев Г.Г. Общая химия / Савельев Г.Г., Смолова Л.М. – Изд-во ТПУ, 2005. – 180 с. (книга двух авторов)
22. Угай Я.О. Общая и неорганическая химия / Угай Я.О. – М.: Высшая школа, 2000. – 380 с. (книга одного автора)
23. Фримантл М. Химия в действии / Фримантл М. – М.: Мир, 1991. – 785 с. (книга одного автора)
24. Фролов В.В. Химия, 3-е изд. / Фролов В.В. – М.: Высшая школа, 1986. – 542 с. (книга одного автора)
25. Хаускрофт К.Е. Современный курс общей химии / Хаускрофт К.Е., Констебл Э.К. – М.: Мир, 2002. – 670 с. (книга двух авторов)
26. Чупахин А.П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества / Чупахин А.П. – Новосибирск, 2003. – 168 с. (книга одного автора)

## Приложение

Таблица П.1

*Греческий алфавит и обозначения, для которых  
используются греческие буквы*

Заглавная	Строчная	Название	Примеры обозначений
Α	α	альфа	Радиоактивная частица
Β	β	бета	Радиоактивная частица
Γ	γ	гамма	Очень коротковолновое излучение
Δ	δ	дельта	Небольшое изменение или приращение
Ε	ε	эпсилон	Поверхностный электрический потенциал
Ζ	ζ	зета	Вязкость
Η	η	эта	Угол дифракции
Θ	θ	тета	Полярный угол
Ι	ι	йота	
Κ	κ	каппа	
Λ	λ	лямбда	Длина волны
Μ	μ	мю	Магнетон Бора
Ν	ν	ню	Частота
Ξ	ξ	кси	
Ο	ο	омикрон	
Π	π	пи	Тип связи
Ρ	ρ	ро	
Σ	σ	сигма	Тип связи
Τ	τ	тау	Время
Υ	υ	ипсилон	
Φ	φ	фи	Полярный угол
Χ	χ	хи	Магнитная восприимчивость
Ψ	ψ	пси	Волновая функция
Ω	ω	омега	

Продолжение приложения

Таблица П.2

*Международная система единиц (СИ)*

Название величины	Единицы измерения	Обозначения
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Температура	Кельвин	К
Сила света	кандела	кд
Молярное количество вещества	моль	моль

Таблица П.3

*Приставки для обозначения кратных и дольных величин СИ*

Множитель	Приставка	Обозначение
$10^{12}$	тера	Т
$10^9$	гига	Г
$10^6$	мега	М
$10^3$	кило	к
$10^2$	гекто	г
$10^1$	дека	да
$10^{-1}$	деци	д
$10^{-2}$	санتي	с
$10^{-3}$	милли	м
$10^{-6}$	микро	мк
$10^{-9}$	нано	н
$10^{-12}$	пико	п
$10^{-15}$	фемто	ф
$10^{-18}$	атто	а

## Важнейшие физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение
Скорость света	$c$	$2,997925 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ $2,997925 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
Число Авогадро	$N$	$6,0225 \cdot 10^{23}$ частиц/моль
Постоянная Планка	$h$	$6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$
Постоянная Ридберга для водорода	$R_\infty$	$1097,3731 \text{ м}^{-1}$ $109737,31 \text{ см}^{-1}$
Универсальная газовая по- стоянная	$R$	$0,082054 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1,9872 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e$	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ $4,80298 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.}$
Масса покоя электрона	$m_e$	$9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ $9,1096 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ $0,00055 \text{ а. е. м.}$
Радиус электрона	$r_e$	$2,8177 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ $2,8177 \cdot 10^{-13} \text{ см}$
Масса покоя протона	$m_p$	$1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ $1,007277 \text{ а. е. м.}$
Масса покоя нейтрона	$m_n$	$1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $1,6748 \cdot 10^{-24} \text{ г}$
Метр	м	1 650 763,73 длины волны (в вакууме) перехода $2p^{10}-5d^5$ в атоме $^{86}_{36}\text{Кг}$
Килограмм	кг	Масса международного эталона килограмма (Севр, Франция)
Секунда	с	9 192 631 770 периодов излу- чения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия $^{133}\text{Cs}$
Нормальное ускорение си- лы тяжести	$g$	$9,8067 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ $980,67 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$
Молярный объем газа при нормальных условиях		22,412 л
Температура плавления льда в абсолютной шкале при нормальных условиях		273,15 К
Тройная точка воды $\text{H}_2\text{O}$		273,16 К

Таблица П.5

*Термодинамические характеристики ряда элементов  
и соединений (при 25 °С)*

Соединение	$\Delta H_{\text{обр}}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^0$ , кДж/моль	S, Дж/(моль·К)
Al (тв.)	0,00	0,00	28,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв.)	-1669,8	-1576,5	51,00
Ag <sup>+</sup> (водн.)	105,90	77,11	73,93
AgCl (тв.)	-127,0	-109,70	96,11
Ba (тв.)	0,00	0,00	63,2
Br (г.)	111,8	82,38	174,9
Br <sup>-</sup> (водн.)	-120,9	-102,8	80,71
Br <sub>2</sub> (г.)	30,71	3,14	245,3
Br <sub>2</sub> (ж.)	0,00	0,00	152,3
C (г.)	718,4	672,9	158,0
C (алмаз)	1,88	2,84	2,43
C (графит)	0,00	0,00	5,69
CCl <sub>4</sub> (г.)	-106,7	-64,0	309,4
CCl <sub>4</sub> (ж.)	-139,3	-68,6	214,4
CF <sub>4</sub> (г.)	-679,9	-635,1	262,3
CO (г.)	-110,5	-137,3	197,9
CO <sub>2</sub> (г.)	-393,5	-394,4	213,6
CH <sub>4</sub> (г.)	-74,8	-50,8	186,3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.)	226,7	209,2	200,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.)	52,30	68,11	219,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.)	-84,68	-32,89	229,5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г.)	-103,85	-23,47	269,9
CH <sub>3</sub> OH (г.)	-201,2	-161,9	237,6
CH <sub>3</sub> OH (ж.)	-238,6	-166,23	126,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (г.)	-277,7	-174,76	160,7
CH <sub>3</sub> COOH (ж.)	-487,0	-392,4	159,8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж.)	49,0	124,5	172,8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г.)	82,9	129,7	269,2
Ca (тв.)	0,0	0	41,4
Ca (г.)	179,3	145,5	154,8
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	-1207,1	-1128,76	92,88
CaO (тв.)	-635,5	-604,17	39,75
Ca(OH) <sub>2</sub> (тв.)	-986,2	-898,5	83,4
Cl <sub>2</sub> (г.)	0,00	0,00	222,96
Co (тв.)	0,00	0,00	28,4
Co (г.)	439	393	179
Cr (тв.)	0,00	0,00	23,6
Cr (г.)	397,5	352,6	174,2
Cu (тв.)	0,00	0,00	33,30
Cu (г.)	338,4	298,6	166,3

Продолжение приложения

Продолжение табл. № П.5

F (г.)	80,0	61,9	158,7
F <sub>2</sub> (г.)	0,00	0,00	202,7
Fe (тв.)	0,00	0,00	27,15
Fe <sup>2+</sup> (водн.)	-87,86	-84,93	113,4
Fe <sup>3+</sup> (водн.)	-47,69	-10,54	293,3
FeCl <sub>3</sub> (тв.)	-405	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв.)	-822,16	-740,98	89,96
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (тв.)	-1117,1	-1014,2	146,4
H (г.)	217,94	203,26	114,60
H <sup>+</sup> (водн.)	0,00	0,00	0,00
HBr (г.)	-36,23	-53,22	198,49
HCl (г.)	-92,30	-95,27	186,69
HF (г.)	-268,61	-270,70	173,51
HI (г.)	25,94	1,30	206,3
H <sub>2</sub> (г.)	0,00	0,00	130,58
H <sub>2</sub> O (г.)	-241,8	-228,61	188,7
H <sub>2</sub> O (ж.)	-285,85	-236,81	69,96
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г.)	-136,10	-105,48	232,9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж.)	-187,8	-120,4	109,6
H <sub>2</sub> S (г.)	-20,17	-33,01	205,6
Hg (г.)	60,83	31,76	174,89
Hg (ж.)	0,00	0,00	77,40
I (г.)	106,60	70,16	180,66
Co (тв.)	0,00	0,00	28,4
I <sub>2</sub> (тв.)	0,00	0,00	116,73
I <sub>2</sub> (г.)	62,25	19,37	260,57
K (г.)	89,99	61,17	160,2
KCl (тв.)	-435,9	-408,3	82,7
KClO <sub>3</sub> (тв.)	-391,2	-289,9	143,0
KClO <sub>3</sub> (водн.)	-349,5	-284,9	265,7
KNO <sub>3</sub> (тв.)	-492,70	-393,13	288,1
Mg (тв.)	0,00	0,00	32,51
MgCl <sub>2</sub> (тв.)	-641,6	-592,1	89,6
Mn (тв.)	0	0	32,0
Mn (г.)	280,7	238,5	173,6
MnO <sub>2</sub> (тв.)	-519,6	-464,8	53,14
NH <sub>3</sub> (г.)	-46,19	-16,66	192,5
NH <sub>4</sub> Cl (тв.)	-314,4	-203,0	94,6
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (тв.)	-365,6	-184,0	151
NO (г.)	90,37	86,71	210,62
NO <sub>2</sub> (г.)	33,84	51,84	240,45
NOCl (г.)	52,6	66,3	264
N <sub>2</sub> (г.)	0,00	0,00	191,50
N <sub>2</sub> O (г.)	81,6	103,59	220,0
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г.)	9,66	98,28	304,3
Na (г.)	107,7	77,3	51,5
NaBr (водн.)	-360,6	-364,7	141

Продолжение приложения

Окончание табл. № II.5

NaCl (тв.)	–410,9	–384,0	72,33
NaCl (водн.)	–407,1	–393,0	115,5
NaHCO <sub>3</sub> (тв.)	–947,7	–851,8	102,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (тв.)	–1130,9	–1047,7	136,0
NaNO <sub>3</sub> (водн.)	–446,2	–372,4	207
Ni (тв.)	0	0	29,9
Ni (г.)	429,7	384,5	182,1
O (г.)	247,5	230,1	161,0
O <sub>2</sub> (г.)	0,00	0,00	205,0
O <sub>3</sub> (г.)	142,3	163,4	237,6
OH <sup>–</sup> (водн.)	–230,0	–157,3	–10,7
P <sub>4</sub> (г.)	54,8	24,3	280
PCl <sub>3</sub> (ж.)	–319,6	–272,4	217
PH <sub>3</sub> (г.)	23,0	25,5	210
POCl <sub>3</sub> (г.)	–542,2	–502,5	325
POCl <sub>3</sub> (ж.)	–597,0	–520,9	222
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (тв.)	–1640,1	–	–
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (тв. гексогональное)	–2940,1	–2675,2	228,9
PbBr <sub>2</sub> (тв.)	–277,4	–260,7	161
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (тв.)	–451,9	–	–
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (водн.)	–421,3	–	–
Rb (г.)	85,8	55,8	170,0
RbCl (тв.)	–430,5	–412,0	92
RbClO <sub>3</sub> (тв.)	–392,4	–292,0	152
S (тв. ромбическое)	0,00	0,00	31,88
SO <sub>2</sub> (г.)	–296,9	–300,4	248,5
SO <sub>3</sub> (г.)	–395,2	–370,4	256,2
SOCl <sub>2</sub> (ж.)	–245,6	–	–
Sc (тв.)	0	0	34,6
Sc (г.)	377,8	336,1	174,7
Si (г.)	368,2	323,9	167,8
SiCl <sub>4</sub> (ж.)	–640,1	–572,8	239,3
Ti (г.)	468	422	180,3
V (тв.)	0	0	28,9
V (г.)	514,2	453,1	182,2
Zn (тв.)	0,00	0,00	41,63
Zn (г.)	130,7	95,2	160,9
ZnO (тв.)	–348,0	–318,2	43,9

Условные обозначения: тв. – твердое состояние; г. – газообразное состояние; ж. – жидкое состояние; водн. – водное состояние.



Таблица П.6

*Константы диссоциации кислот в водной среде при 25 °C)*

Кислота	Реакция диссоциации	$K_a$
Уксусная	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,4 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Муравьиная	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Сероводородная	$\text{HS}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Азотистая	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	$\text{HOOC-COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + {}^-\text{OOC-COOH}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	${}^-\text{OOC-COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + {}^-\text{OOC-COO}^-$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Уксусная	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,4 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$

Окончание табл. № П.6

Кислота	Реакция диссоциации	$K_a$
Борная	$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Сероводородная	$HS_2 \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Азотистая	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	$HOOC-COOH \rightleftharpoons H^+ + ^-OOC-COOH$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	$^-OOC-COOH \rightleftharpoons H^+ + ^-OOC-COO^-$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Ортофосфорная	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Сернистая	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Продолжение приложения

Таблица П.7

Константы диссоциации оснований при 25 °С

Название	Формула	$K_b$
Аммиак	$\text{NH}_3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$
Гидразин	$\text{H}_2\text{NNH}_2$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	$\text{HONH}_2$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,4 \cdot 10^{-4}$

Таблица П.8

Соотношение между единицами в различных системах

1 эрг	=	$1 \cdot 10^{-7}$ Дж
1 Кл	=	$6,281 \cdot 10^{18}$ единиц заряда электрона
1 эВ	=	$1,602 \cdot 10^{-12}$ эрг
	=	$1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж
	=	$3,287 \cdot 10^{-20}$ кал
1 фарадей	=	96 485 Кл/моль
1 м	=	39,37 дюйма; 1 дюйм = 2,54 см
1 Å	=	$1 \cdot 10^{-8}$ см
	=	$1 \cdot 10^{-10}$ м
1 л	=	1,0567 кварты
1 кг	=	2,205 фунта
1 л·атм	=	$9,89 \cdot 10^{-3}$ Дж
	=	24,21 кал
1 кал	=	4,184 Дж
	=	$2,613 \cdot 10^{19}$ эВ
0 К (абсолютный нуль)	=	-273,15 °С (273,16° ниже тройной точки $\text{H}_2\text{O}$ )
1 атм	=	760 мм рт. ст.
	=	$1,013 \cdot 10^6$ дин/см <sup>2</sup>
	=	101 325 Н/м <sup>2</sup>
1 торр	=	1 мм рт. ст.

Таблица П.9

Произведение растворимости ряда соединений при 25 °С

Название		Формула	ПР
Бария	гидроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-3}$
	карбонат	$\text{BaCO}_3$	$5,1 \cdot 10^{-9}$
	оксалат	$\text{BaC}_2\text{O}_4$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
	сульфат	$\text{BaSO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
	фосфат	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,4 \cdot 10^{-23}$
	фторид	$\text{BaF}_2$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
	хромат	$\text{BaCrO}_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Железа (II)	гидроксид	$\text{FeS}_2$	$8,0 \cdot 10^{-16}$
	карбонат	$\text{FeCO}_3$	$3,2 \cdot 10^{-11}$
	сульфид	$\text{FeS}$	$6,3 \cdot 10^{-18}$
Железа (III)	гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-38}$
Золота (I)	хлорид	$\text{AuCl}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
Золота (III)	хлорид	$\text{AuCl}_3$	$3,2 \cdot 10^{-25}$
Кадмия	гидроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
	карбонат	$\text{CdCO}_3$	$5,2 \cdot 10^{-12}$
	сульфид	$\text{CdS}$	$8,0 \cdot 10^{-27}$
Кальция	гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	карбонат	$\text{CaCO}_3$	$2,8 \cdot 10^{-9}$
	сульфат	$\text{CaSO}_4$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
	фосфат	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$
	фторид	$\text{CaF}_2$	$3,9 \cdot 10^{-11}$
	хромат	$\text{CaCrO}_4$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Кобальта (II)	гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
	карбонат	$\text{CoCO}_3$	$1,4 \cdot 10^{-13}$
	$\alpha$ -сульфид <sup>*)</sup>	$\text{CoS}$	$4,0 \cdot 10^{-21}$
Кобальта (III)	гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$1,6 \cdot 10^{-44}$
Лантана	иодат	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	$6,1 \cdot 10^{-12}$
	фторид	$\text{LaF}_3$	$7 \cdot 10^{-17}$
Магния	гидроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	оксалат	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Марганца	гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
	карбонат	$\text{MnCO}_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	сульфид	$\text{MnS}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Меди (II)	гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$
	карбонат	$\text{CuCO}_3$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
	сульфид	$\text{CuS}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$
	фосфат	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
	хромат	$\text{CuCrO}_4$	$3,6 \cdot 10^{-6}$

Название		Формула	ПР
Меди (I)	бромид	$\text{CuBr}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
	сульфид	$\text{Cu}_2\text{S}$	$2,5 \cdot 10^{-48}$
	хлорид	$\text{CuCl}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Никеля	гидроксид	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
	карбонат	$\text{NiCO}_3$	$6,6 \cdot 10^{-9}$
	оксалат	$\text{NiC}_2\text{O}_4$	$4 \cdot 10^{-10}$
	$\alpha$ -сульфид <sup>*)</sup>	$\text{NiS}$	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Олова (II)	гидроксид	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-28}$
	сульфид	$\text{SnS}$	$1,0 \cdot 10^{-25}$
Ртуты (I)	оксалат	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
	сульфид	$\text{Hg}_2\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-47}$
	хлорид	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ртуты (II)	гидроксид	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$3,0 \cdot 10^{-26}$
	сульфид	$\text{HgS}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Свинца	гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
	карбонат	$\text{PbCO}_3$	$7,4 \cdot 10^{-14}$
	сульфат	$\text{PbSO}_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
	сульфид	$\text{PbS}$	$8,0 \cdot 10^{-28}$
	фторид	$\text{PbF}_2$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
	хлорид	$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	хромат	$\text{PbCrO}_4$	$2,8 \cdot 10^{-13}$
Серебра	арсенат	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
	бромид	$\text{AgBr}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
	иодид	$\text{AgI}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$
	карбонат	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$8,1 \cdot 10^{-12}$
	сульфат	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	хлорид	$\text{AgCl}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	хромат	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
	цианид	$\text{AgCN}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$
Стронция	карбонат	$\text{SrCO}_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Хрома (III)	гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
	фторид	$\text{CrF}_3$	$6,6 \cdot 10^{-11}$
Церия (III)	фторид	$\text{CeF}_3$	$8 \cdot 10^{-16}$
Цинка	гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
	карбонат	$\text{ZnCO}_3$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
	оксалат	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
	$\alpha$ -сульфид <sup>*)</sup>	$\text{ZnS}$	$1,1 \cdot 10^{-21}$

<sup>\*)</sup> Некоторые соединения существуют в нескольких кристаллических формах, приставка указывает конкретную форму, для которой приведено значение ПР.

## Стандартные электродные потенциалы при 25 °С

Полуреакция	Е°, В
$\text{Ag}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.})$	+0,799
$\text{AgBr} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Br}^- (\text{водн.})$	+0,095
$\text{AgCl} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Cl}^- (\text{водн.})$	+0,222
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + 2\text{CN}^- (\text{водн.})$	-0,31
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{тв.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{тв.}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{водн.})$	+0,446
$\text{AgI} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{I}^- (\text{водн.})$	-0,151
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{водн.})$	+0,01
$\text{Al}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} (\text{тв.})$	-1,66
$\text{H}_3\text{AsO}_4 (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 (\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,559
$\text{Ba}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba} (\text{тв.})$	-2,90
$\text{BiO}^+ (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,32
$\text{Br}_2 (\text{ж.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- (\text{водн.})$	+1,065
$\text{BrO}_3^- (\text{водн.}) + 6\text{H}^+ (\text{водн.}) + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Br}_2 (\text{ж.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,52
$\text{Ca}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca} (\text{тв.})$	-2,87
$2\text{CO}_2 (\text{г.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{водн.})$	-0,49
$\text{Cd}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd} (\text{тв.})$	-0,403
$\text{Ce}^{4+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} (\text{водн.})$	+1,61
$\text{Cl}_2 (\text{г.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- (\text{водн.})$	+1,359
$\text{HClO} (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Cl}_2 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,63
$\text{ClO}_3^- (\text{водн.}) + 6\text{H}^+ (\text{водн.}) + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Cl}_2 (\text{г.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	
$\text{Co}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co} (\text{тв.})$	-0,277
$\text{Co}^{3+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} (\text{водн.})$	+1,842
$\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr} (\text{тв.})$	-0,74
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{водн.}) + 14\text{H}^+ (\text{водн.}) + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,33
	-0,13

Продолжение приложения  
Продолжение табл. № П.10

Полуреакция	Е°, В
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.})$	+0,337
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ (\text{водн.})$	+0,153
$\text{Cu}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.})$	+0,521
$\text{CuI} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.}) + \text{I}^- (\text{водн.})$	-0,185
$\text{F}_2 (\text{г.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^- (\text{водн.})$	+2,87
$\text{Fe}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} (\text{тв.})$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{водн.})$	+0,771
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{водн.})$	+0,36
$2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{г.})$	0,000
$2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{г.}) + 2\text{OH}^- (\text{водн.})$	-0,83
$\text{HO}_2^- (\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,88
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,776
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} (\text{ж.})$	+0,789
$2\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} (\text{водн.})$	+0,920
$\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{ж.})$	+0,854
$2\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} (\text{водн.})$	+0,920
$\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{ж.})$	+0,854
$\text{I}_2 (\text{тв.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^- (\text{водн.})$	+0,536
$\text{IO}_3^- (\text{водн.}) + 6\text{H}^+ (\text{водн.}) + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 \text{I}_2 (\text{тв.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,195
$\text{K}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{K} (\text{тв.})$	-2,925
$\text{Li}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Li} (\text{тв.})$	-3,05
$\text{Mg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg} (\text{тв.})$	-2,37
$\text{Mn}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn} (\text{тв.})$	-1,18
$\text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,23
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 8\text{H}^+ (\text{водн.}) + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{водн.}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,51

Полуреакция	Е, В
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,59
$\text{HNO}_2 (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,00
$\text{NO}_3^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,96
$\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\text{тв.})$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} (\text{тв.})$	-0,28
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,59
$\text{HNO}_2 (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,00
$\text{NO}_3^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,96
$\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\text{тв.})$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} (\text{тв.})$	-0,28
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,59
$\text{HNO}_2 (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,00
$\text{NO}_3^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,96
$\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\text{тв.})$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} (\text{тв.})$	-0,28
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,59
$\text{HNO}_2 (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,00
$\text{NO}_3^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,96
$\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\text{тв.})$	-2,71

Условные обозначения:

тв. – твердое состояние;

г. – газообразное состояние;

ж. – жидкое состояние.



Таблица П.11

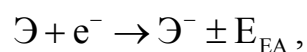
Энергия диссоциации ( $E_d$ ) и межъядерное расстояние ( $d$ )  
двухатомных молекул

Молекула	$E_d$ , кДж/моль	$d$ , А	Молекула	$E_d$ , кДж/моль	$d$ , А
Ag <sub>2</sub>	161,0	2,50	HCl	431,6	1,27
Al <sub>2</sub>	172,0	2,47	HF	565,7	0,92
B <sub>2</sub>	276,0	1,59	HI	298,3	1,61
Br <sub>2</sub>	190,1	1,28	I <sub>2</sub>	148,8	2,67
C <sub>2</sub>	605,0	1,24	K <sub>2</sub>	53,6	3,92
CO	1070,3	1,28	Li <sub>2</sub>	99,0	2,67
Cl <sub>2</sub>	243,4	1,99	N <sub>2</sub>	945,4	1,0978
Cs <sub>2</sub>	38,0	4,58	NO	631,6	1,15
Cu <sub>2</sub>	197,0	2,22	Na <sub>2</sub>	71,1	3,08
F <sub>2</sub>	158,0	1,42	O <sub>2</sub>	498,3	1,207
H <sub>2</sub>	435,9	0,74	S <sub>2</sub>	425,5	1,89
HBr	362,5	1,41	Se <sub>2</sub>	305,2	2,16

Таблица П.12

Сродство к электрону атомов элементов

<b>H</b> -67,4						
<b>Li</b> -57,0	<b>Be</b> +18,4	<b>B</b> -31,8	<b>C</b> -119,7	<b>N</b> -4,6	<b>O</b> -141,8	<b>F</b> -349,4
<b>Na</b> -52,7	<b>Mg</b> 0,0	<b>Al</b> -50,2	<b>Si</b> -138,1	<b>P</b> -75,3	<b>S</b> -199,6	<b>Cl</b> -356,1
<b>K</b> -48,0					<b>Se</b> -195	<b>Br</b> -333,0
					<b>Te</b> -190	<b>I</b> -304,2



где  $E_{\text{EA}}$  – электронное сродство, кДж/моль.

Таблица П.13

*Приближенные значения коэффициентов активности  
при разной ионной силе раствора*

Значение $\gamma$ для ионов разной за- рядности	Ионная сила раствора								
	0,00005	0,001	0,002 5	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
1	0,975	0,964	0,945	0,925	0,900	0,855	0,81	0,76	0,70
2	0,903	0,870	0,805	0,742	0,67	0,55	0,45	0,37	0,24
3	0,802	0,73	0,64	0,51	0,44	0,32	0,24	0,18	0,08
4	0,678	0,56	0,45	0,35	0,25	0,15	0,10	0,06	0,08
Для $H^+$	0,975	0,97	0,95	0,93	0,91	0,88	0,86	0,88	0,76
Для $OH^-$	0,975	0,964	0,46	0,926	0,90	0,85	0,81	0,76	0,70

Таблица П.14

*Температуры плавления, кипения и энтальпия испарения  
(при температуре кипения) некоторых простых веществ*

Простое вещество	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$\Delta H_{исп}, кДж/моль$
Ag	961	2177	255,23
As	823	(1227)	67,95
B	2027	3927	539,3
Br <sub>2</sub>	-7,05	58,95	29,94
C (графит)	3827	(5427)	(586)
Ca	850	1492	150,05
Cd	327	765	99,94
Cl <sub>2</sub>	-100,83	-33,45	19,80
F <sub>2</sub>	-223	-187	19,89
Hg	-38,71	356,88	59,19
I <sub>2</sub>	113,65	184,65	41,9
K	63,4	766	77,58
Li	180,7	1331	134,77
Na	97,97	890	89,09
Rb	39	701	69,25
S (ромб.)	122,95	444,7	9,21
Sb	630	1637	67,95
Se	127	685	26,33
Te	450	990	50,7
W	3377	5527	800,0
Xe	-111,75	-107,94	12,64
Zn	419,7	908	115,39

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Модуль 1. Основы атомно-молекулярного учения.</b>	
<b>Основные понятия химии, номенклатура неорганических соединений</b> .....	4
1.1. Атомно-молекулярное учение.....	4
1.2. Основные понятия химии.....	6
1.3. Основные законы химии.....	10
1.4. Номенклатура неорганических соединений.....	16
<i>Итак, выделим основные моменты</i> .....	18
<i>Вопросы и задания к семинару по теме:</i>	19
<i>«Основные понятия и законы химии»</i> .....	
<i>Задания для самостоятельной работы</i> .....	21
<b>Модуль 2. Энергетика химических процессов</b> .....	26
2.1. Основные понятия термодинамики.....	26
2.2. Внутренняя энергия. Теплота и работа.	28
Первое начало термодинамики.....	
2.3. Тепловые эффекты химических реакций.	
Термохимические уравнения.....	33
2.4. Закон Гесса. Термохимические расчеты.....	35
2.5. Второе начало термодинамики. Энтропия.....	41
2.6. Вычисление изменения энтропии при разных процессах.....	44
2.7. Энергия Гиббса.....	47
2.8. Энтальпийный и энтропийный факторы и направление процесса.....	49
2.9. Альтернативные источники энергии.....	56
2.10. Ядерные реакции и ядерная энергия.....	58
2.11. Измерение радиоактивности и радиационная защита.....	61
<i>Итак, выделим основные моменты</i> .....	62
<i>Вопросы и задания к семинару по теме</i>	
<i>«Энергетика химических процессов»</i> .....	66
<i>Задания для самостоятельной работы</i> .....	67
<b>Модуль 3. Химическая кинетика и равновесие</b> .....	69
3.1. Скорость химической реакции.....	69
3.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов.....	70
3.3. Зависимость скорости от температуры.....	73
3.4. Катализ.....	79

3.5. Химическое равновесие. Константа равновесия.....	81
3.6. Свободная энергия и константа равновесия.....	84
3.7. Смещение химического равновесия.	
Принцип Ле-Шателье.....	85
Итак, выделим основные моменты.....	87
Вопросы и задания к семинару по теме	
«Химическая кинетика и равновесие».....	89
Задания для самостоятельной работы.....	89
<b>Модуль 4. Основы строения вещества.....</b>	<b>92</b>
4.1. Строение атома. Представление о корпускулярно-волновом дуализме электрона.....	92
4.2. Элементарные частицы и атомное ядро.....	93
4.3. Электронное строение атома.	
Двойственная природа электрона. Квантовые числа.....	97
4.4. Электронное строение атомов химических элементов и периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	102
4.5. Строение молекул и химическая связь.....	112
4.5.1. Типы химической связи и физические свойства соединений	112
4.5.2. Современные теории химических связей. Ковалентная связь	114
4.5.3. Рассмотрение ковалентной связи в теории молекулярных орбиталей.....	134
4.6. Межмолекулярные взаимодействия.....	164
Итак, выделим основные моменты.....	168
Вопросы и задания к семинару по теме	
«Строение вещества. Химическая связь».....	170
Задания для самостоятельной работы.....	171
<b>Модуль 5. Комплексные соединения.....</b>	<b>173</b>
5.1. Определения, составные части и классификация.....	173
5.2. Равновесие в растворах комплексных соединений.....	179
5.3. Химическая связь в комплексных соединениях.....	180
Итак, выделим основные моменты.....	185
Задания для самостоятельной работы.....	186
<b>Модуль 6. Растворы.....</b>	<b>187</b>
6.1. Основные характеристики растворов и других дисперсных систем.....	187
6.2. Термодинамика растворения и растворимость.....	188
6.3. Способы выражения концентрации растворов.....	191
6.4. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов.....	196
6.4.1. Понижение давления паров.....	197
6.4.2. Повышение температуры кипения.....	198
6.4.3. Понижение температуры замерзания.....	200

6.5. Гомогенное равновесие в водных растворах.....	205
6.5.1. Сильные и слабые электролиты, их характеристика.....	205
6.5.2. Теория сильных электролитов.....	208
6.5.3. Ионное произведение воды.....	211
6.5.4. Вычисление рН растворов сильных кислот и оснований без учёта межионного взаимодействия.....	212
6.5.5. Вычисление $[H^+]$ , рН, $\alpha$ в водных растворах слабых кислот	213
6.5.6. Вычисление $[OH^-]$ , $[H^+]$ , рОН, рН, $\alpha$ водных растворов слабых оснований.....	214
6.5.7. Ионизация слабого электролита в присутствии сильного электролита, содержащего и не содержащего одноименный ион со слабым электролитом.....	215
6.5.8. Вычисление рН растворов сильных кислот и оснований без учета межионного взаимодействия.....	218
6.6. Гидролиз солей.....	220
6.6.1. Вычисление рН гидролиза	223
6.6.2. Степень гидролиза.....	223
6.7. Гетерогенное равновесие. Правило произведения растворимости.....	225
6.8. Образование осадков.....	227
<i>Итак, выделим основные моменты.....</i>	228
<i>Вопросы и задания к семинару по теме «Растворы».....</i>	231
<i>Задания для самостоятельной работы.....</i>	233
<b>Модуль 7. Электрохимические процессы.....</b>	237
7.1. Окислительно-восстановительные реакции.....	237
7.2. Электродные потенциалы и электродвижущие силы. Стандартный водородный электрод.....	243
7.3. Классификация электродов.....	247
7.4. Гальванический элемент – химический источник тока.....	251
7.5. Типы гальванических элементов.....	255
7.6. Электролиз.....	257
7.7. Электрохимическая коррозия.....	264
<i>Итак, выделим основные моменты.....</i>	268
<i>Вопросы и задания к семинару по теме «Электрохимические процессы».....</i>	270
<i>Задания для самостоятельной работы</i>	271
<b>Модуль 8. Химия окружающей среды.....</b>	273
8.1. Проблемы защиты окружающей среды.....	274
8.1.1. Охрана атмосферы.....	274
8.1.2. Химические процессы в тропосфере.....	276
8.1.3. Химические процессы в стратосфере и ионосфере.....	278

8.1.4. Охрана гидросферы.....	279
8.1.5. Химия литосферы.....	283
8.1.6. Техногенное воздействие на литосферу.....	284
8.2. Биосферные процессы и экология.....	285
8.3. Комплексная переработка сырья. Утилизация и переработка отходов.....	288
8.4. Подготовка объектов окружающей среды к анализу.....	290
8.5. Методы определения загрязняющих веществ.....	291
<b>Модуль 9. Методические материалы к курсу общей химии.....</b>	<b>293</b>
9.1. Модульная структура содержания теоретического раздела дисциплины.....	293
9.2. Рейтинговая система оценки знаний студентов.....	302
<b>Список литературы.....</b>	<b>304</b>
<b>Приложение.....</b>	<b>306</b>

Учебное издание

ТОРОСЯН Вера Фёдоровна  
ЕРЁМИН Леонид Петрович

## ХИМИЯ. СЕМИНАРСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

Учебное пособие

Редактор *Т.В. Казанцева*  
Компьютерная вёрстка *Т.С. Катрук*  
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2014. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 18,95. Уч.-изд. л. 17,16.  
Заказ 00-00. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета  
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)