



В. П. Юстратов, О. В. Салишева

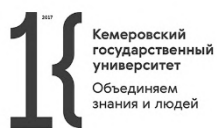
# ХИМИЯ ЧАСТЬ 1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

Учебное пособие



Кемерово 2021





МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. П. Юстратов, О. В. Салищева

# **ХИМИЯ**

## **ЧАСТЬ 1**

### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ**

Учебное пособие

Кемерово 2021

УДК 544/547(075)

ББК 24я7

Ю 90

*Печатается по решению Научно-методического совета  
Кемеровского государственного университета*

**Р е ц е н з е н т ы:**

кандидат химических наук, доцент кафедры химии Новосибирского государственного аграрного университета **Ю. В. Соловьёва**;  
доктор химических наук, профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО Кузбасского государственного технического университета им. Т. Ф. Горбачёва **Т. Г. Черкасова**

**Юстратов, В. П.**

Ю 90 Химия. Часть 1: Теоретические основы химии: учебное пособие / В. П. Юстратов, О. В. Салищева; Кемеровский государственный университет. – Кемерово, 2021. – 284 с.  
ISBN 978-5-8353-2864-2 (Ч. 1)  
ISBN 978-5-8353-2863-5

Учебное пособие написано по дисциплине «Химия».

Пособие содержит теоретические знания в области химической составляющей природных явлений и технологических процессов, которые помогут студентам сформировать систему знаний по химии, что позволит им в будущей профессиональной деятельности правильно применять законы химии.

Предназначается обучающимся вузов по направлению подготовки бакалавров: 19.03.01 Биотехнология, 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 19.03.03 Продукты питания животного происхождения, 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания, 15.03.02 Технологические машины и оборудование, 15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств, 16.03.03 Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения, 20.03.01 Техносферная безопасность, 27.03.02 Управление качеством, 29.03.03 Технология полиграфического и упаковочного производства, специальности 20.05.01 Пожарная безопасность.

УДК 544/547(075)

ББК 24я7

ISBN 978-5-8353-2864-2 (Ч. 1)  
ISBN 978-5-8353-2863-5

© Юстратов В. П. Салищева О. В.,  
2021

© Кемеровский государственный  
университет, 2021



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов технологических и технических направлений, изучающих дисциплину «Химия». Эта дисциплина объединила в себе разделы, ранее традиционно изучаемые в рамках отдельных дисциплин: «Общая и неорганическая химия», «Физическая химия», «Коллоидная химия», «Органическая химия». Часть излагаемого материала, входящего в данное учебное пособие, ранее была представлена в виде нескольких отдельных учебных и учебно-методических разработок по вышеперечисленным дисциплинам:

- [1] Юстратов, В. П. Теоретические основы химии: учеб. пособие / В. П. Юстратов. – Кемерово: Издательство КемТИПП, 2001. – 275 с.
- [2] Гельфман, М. И. Химия: учебник / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – 4-е изд. – Санкт-Петербург: Лань, 2008. – 480 с.
- [3] Юстратов, В. П. Растворы: учеб. пособие / В. П. Юстратов. – Кемерово: Издательство КемТИПП, 1997. – 56 с.
- [4] Юстратов, В. П. Строение вещества: учеб. пособие / В. П. Юстратов. – Кемерово: Издательство КемТИПП, 1991. – 76 с.
- [5] Юстратов, В. П. Закономерности протекания химических процессов: учеб. пособие / В. П. Юстратов. – Кемерово: Издательство КемТИПП, 1992. – 47 с.

В связи с этим возникла необходимость в написании учебного пособия, объединяющего ключевые теоретические и прикладные вопросы химии, которое позволит создать благоприятные условия для самостоятельной работы студентов при изучении этой дисциплины.

Перед авторами стояла не простая задача – построить цепочку логических связей ранее отдельных химических курсов, подать материал в сжатой форме, и при подаче материала сместить акцент на понимание химической составляющей

процессов, протекающих в реальных биологических системах, в том числе, в технологических процессах, включая биохимические.

Учебное пособие состоит из двух частей. Первая базовая часть содержит минимум материала по химии, который должны освоить студенты в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта. Она включает в себя фундаментальные разделы: основные понятия и законы стехиометрии; строение вещества; закономерности протекания химических процессов; растворы; электрохимические процессы.

Вторая часть учебного пособия посвящена специальным разделам химии: «Фазовые равновесия», «Поверхностные явления. Адсорбция», «Наносостояние вещества», «Коллоидно-дисперсные системы», «Растворы высокомолекулярных соединений», «Комплексные соединения», «Свойства химических элементов и их соединений», «Химические свойства углерода. Элементы органической химии», «Биогенные химические элементы», «Химическая идентификация, анализ вещества», «Химизация и биосфера».

Каждый студент, независимо от направления подготовки, может найти в данном учебном пособии материал, предназначенный для изучения по выбору в соответствии с рабочей программой дисциплины «Химия».

В результате изучения данного учебного пособия обучающийся должен:

**Знать:** периодический закон и периодическую систему Д. И. Менделеева; строение вещества, основные свойства химических элементов и их соединений; теорию комплексных соединений; закономерности протекания химических и электрохимических процессов; основы химической термодинамики; химическое равновесие; современную теорию растворов; свойства истинных и коллоидно-дисперсных растворов; фазовые равновесия в одно- и многокомпонентных системах; поверхностные и капиллярные явления; классы орга-



нических соединений, их химические свойства и взаимные превращения.

**Уметь:** использовать принцип периодичности и Периодическую систему для предсказания свойств простых и сложных химических соединений и закономерностей изменения свойств в ходе химических превращений; производить расчеты, используя основные законы химии; составлять уравнения химических реакций; определять pH растворов органических и неорганических веществ; пользоваться фазовыми диаграммами для анализа смесей; определять оптимальные условия и возможность протекания химических реакций в реальных условиях.

**Владеть:** основными теоретическими и прикладными знаниями химии для понимания химической составляющей природных явлений и технологических процессов.

Желаем Вам успехов!



## ВВЕДЕНИЕ

Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир. Этот мир, все существующее вокруг нас и обнаруживаемое нами посредством ощущений представляет собой материю. С естественно-научной точки зрения *МАТЕРИЯ* есть философская категория, обозначающая объективную реальность, существующую независимо от человеческого сознания и отображаемую им. *МАССА* – одна из основных характеристик материи, определяющих ее инерционные и гравитационные свойства. Природа массы современной наукой пока не определена.

В классическом представлении в естествознании различают два вида материи: вещество и поле. В современном представлении добавляют к этим двум третий вид материи – физический вакуум.

Понятием «*ВЕЩЕСТВО*» в широком смысле обозначают вид материи, обладающий массой покоя. Такими объектами, например, являются элементарные, атомные и молекулярные частицы, планеты, звезды, галактики и т. д.

Неотъемлемым свойством материи и всеобщей формой ее существования является движение в пространстве и времени. *ДВИЖЕНИЕ* – это любое взаимодействие материальных объектов.

Современный уровень наших научных знаний позволяет выделить четыре основные *ФОРМЫ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИИ*: физическую, химическую, биологическую и социальную. Эти формы движения являются предметом изучения соответствующих фундаментальных наук.

Таким образом, *ХИМИЯ это фундаментальная наука, изучающая химическую форму движения материи*, т. е. качественное изменение веществ (превращение одних веществ в другие, сопровождающееся перераспределением химических связей между атомами). Следует отметить, что данное определение, описывающее сложный реальный мир, как и любое другое, несовершенно.



В настоящее время *химия представляет собой систему отдельных научных дисциплин: неорганической, аналитической, органической, физической, коллоидной химии, биохимии* и т. д.

Химия как наука сформировалась в Европе более 200 лет назад. Однако человек использует химическую технологию издавна с момента применения огня как средства воздействия на вещество.

В настоящее время не существует ни одной отрасли техники и технологии, где не применяются химические вещества и не осуществляются химические процессы.

Современный период развития химии характеризуется стремительным ростом использования ее достижений в практической деятельности людей. Химическая промышленность сегодня является одной из отраслей, в наибольшей степени определяющей технический прогресс. Особенно большой успех достигается при глубоком взаимодействии химии с другими смежными науками.

Сегодня с помощью химии успешно решаются проблемы, связанные с получением новых веществ с заданными свойствами, разрабатываются высокоэффективные способы преобразования химической энергии в другие виды энергии. Прогресс в области химической аналитики и диагностики позволяет решать любые проблемы, возникающие при создании систем техногенного контроля, а также в медицине и экологии. Наконец химия живого, сформировавшаяся в настоящее время, имеет огромный потенциал, который уже сейчас проявился в трансгенной технологии.





## Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ

*СТЕХИОМЕТРИЯ* – это раздел химии, в котором рассматриваются соотношения между количествами реагентов, вступающих в химическую реакцию, и количеством продуктов, образующихся в результате реакции. Этот термин ввел немецкий ученый И. Рихтер.

Напомним известные из школьного курса химии определения важнейших понятий и формулировки законов стехиометрии.

### 1. Основные понятия стехиометрии

*АТОМ* – наименьшая частица химического элемента, проявляющая его химические свойства. Главной характеристикой атома является заряд ядра, который численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе.

Вид атомов с одинаковым зарядом ядра называют *ХИМИЧЕСКИМ ЭЛЕМЕНТОМ*. Символы химических элементов приведены в периодической системе, в ней же указаны принятые русские названия элементов.

Атомы могут при определенных условиях соединяться с атомами того же или других элементов. Из атомов одного и того же элемента образуется *ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО* ( $H_2$ ,  $Cl_2$  и т. д.), из атомов разных элементов – *СЛОЖНОЕ ВЕЩЕСТВО* ( $CO_2$ ,  $H_2O$  и т. д.).

Некоторые элементы могут существовать в виде двух простых веществ. Так, например, кислород в свободном состоянии существует в виде соединений  $O_2$  и  $O_3$ . Способность химического элемента образовывать несколько простых веществ называется *АЛЛОТРОПИЕЙ*, а эти вещества – аллотропическими видоизменениями.

*МОЛЕКУЛА* – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

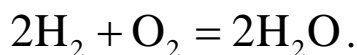


**Химические формулы и уравнения.** Химическая формула соединения выражает его количественный и качественный состав. Количественное содержание химических элементов в соединениях характеризуют *СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ ИНДЕКСАМИ*, которые представляют собой числа, стоящие в химических формулах справа внизу при символах химических элементов. Например, индексы в формуле аммиака  $\text{NH}_3$  показывают, что в молекуле на один атом азота приходится три атома водорода.

Различают эмпирическую и истинную формулы. *ЭМПИРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА* выражает простейшую формулу вещества. Ее устанавливают путем элементного анализа. Так, например, установлено, что простейшая (эмпирическая) формула ацетилена и бензола  $\text{CH}$ . *ИСТИННАЯ ФОРМУЛА* показывает, какое число таких простейших групп содержится в молекуле. Например, в молекуле ацетилена содержится две таких группы, а в молекуле бензола – шесть. Истинная формула ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ , бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

С помощью формул можно изображать ход химических реакций. *ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ* – это процесс превращения одних веществ в другие. Ее можно выразить с помощью *ХИМИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ*. Каждая формула в этом уравнении строго соответствует составу вещества, участвующего в реакции. При составлении уравнений обязательно учитываются законы сохранения массы веществ и электрических зарядов.

Например, химическое уравнение, описывающее химическую реакцию между газообразными кислородом и водородом имеет вид:



Количества веществ, которые соответствуют уравнению реакции, называют *СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ КОЛИЧЕСТВАМИ*.

**Относительные атомные и молекулярные массы.** В настоящее время можно определить массы атомов с большой



точностью. Так, например, масса атома водорода равна  $1,674 \cdot 10^{-27}$  кг, кислорода –  $2,667 \cdot 10^{-26}$  кг. Использовать такие цифры в расчетах очень неудобно. Чтобы этого избежать, используют относительные атомные массы, приняв за единицу измерения  $1/12$  часть массы атома изотопа\* углерода  $^{12}\text{C}$ .

Эту единицу называют *АТОМНОЙ ЕДИНИЦЕЙ МАССЫ* (а.е.м.):

$$\text{а.е.м.} = 1/12 \cdot m(^{12}\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Величина, равная отношению средней массы атома природного состава элемента X к  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$  и есть *ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА*:

$$A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{1/12 m(^{12}\text{C})}.$$

Например, для кислорода, имеющего среднюю массу атома равную  $2,655 \cdot 10^{-26}$  кг, относительная атомная масса:

$$A_r(\text{O}) = \frac{2,655 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 15,999 \text{ а.е.м.}$$

Это значит, что средняя масса его атома больше  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$  (1 а.е.м.) в 15,999 раз.

Значения относительных атомных масс элементов приведены в периодической системе элементов и являются безразмерными величинами. Они используются для стехиометрических расчетов по химическим формулам и уравнениям и для вычисления относительных молекулярных масс веществ.

Следует иметь в виду, что при обозначении изотопа химического элемента, например, кислорода ( $^{16}\text{O}$ ), перед его символом слева вверху ставится не относительная атомная

---

\* *Изотопы – атомы, имеющие одинаковый заряд ядра и различные атомные массы.*



масса элемента (15,999 а.е.м.), а число нуклонов в ядре данного изотопа элемента, называемое **МАССОВЫМ ЧИСЛОМ**.

**ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА** вещества равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества. Например,

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2 \cdot A_r(\text{O}) = 12,011 + 2 \cdot 15,999 = 44,009 \text{ а.е.м.}$$

Это значит, что масса молекулы  $\text{CO}_2$  в 44,009 раза больше 1/12 массы атома  $^{12}\text{C}$  (1 а.е.м.). Относительная молекулярная масса  $M_r(\text{X})$  является одной из основных характеристик вещества.

**Моль. Молярная масса.** Определение количественных отношений в стехиометрии производится на основе понятия «моль». В международной системе единиц (СИ) моль является единицей измерения количества вещества и относится к числу семи основных единиц этой системы\*. Количество вещества  $X$  обозначают  $n(X)$ .

**МОЛЬ – количество вещества, содержащее столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .** Структурными элементами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны и другие реальные, а также условные частицы. Число атомов в 0,012 кг углерода равно  $6,022 \cdot 10^{23}$ . Величина  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  относится к фундаментальным физическим постоянным и называется **ПОСТОЯННОЙ АВОГАДРО**.

Массу вещества, взятого в количестве 1 моль, называют **МОЛЯРНОЙ МАССОЙ**. Она измеряется в г/моль или кг/моль и обозначается буквой  $M$ . Числовое значение молярной массы, выраженное в г/моль, совпадает со значением относительной молекулярной массы. Например, молярная масса воды  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$ ,  $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$ .

---

\* Основные единицы СИ: метр (м), килограмм (кг), секунда (с), ампер (А), кельвин (К), кондела (кд), моль.

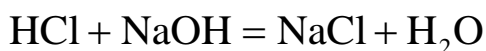


**Валентность.** В общем значении, валентность есть количественная характеристика химического поведения атомной частицы. Ее можно определить, как способность атома элемента присоединять к себе, или замещать в молекулах различных соединений, определенное число атомов других элементов.

*За единицу валентности принимают валентность атома водорода.* По числу атомов водорода можно определить валентность атома изучаемого элемента. Так валентность атома азота в аммиаке равна 3, а атома кислорода в  $\text{H}_2\text{O}$  равна 2. Атом одновалентного элемента всегда присоединяет к себе или замещает один атом другого одновалентного элемента, атом двухвалентного элемента может присоединять или замещать два атома одновалентного элемента или один атом другого двухвалентного элемента и т. д. Таким образом, о валентности элемента можно судить по составу его соединений не только с водородом, но и с любым другим элементом, валентность которого известна.

Валентность атомной частицы не является постоянной величиной. Она может изменяться от единицы до некоторого максимального значения в зависимости от частиц-партнеров и условий образования химического соединения.

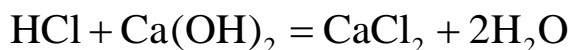
**Эквивалент.** *Условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону, называется ЭКВИВАЛЕНТОМ.* Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному катиону водорода или одному электрону, называют **ФАКТОРОМ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ**. Это безразмерная величина, обозначаемая  $f$ . Например, в кислотно-основной реакции между хлороводородной кислотой и гидроксидом натрия



одному иону водорода эквивалентна молекула  $\text{NaOH}$ , и фактор эквивалентности  $f(\text{NaOH}) = 1$ .

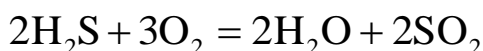


В реакции



одному иону водорода эквивалентна половина молекулы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $f(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2$ .

В окислительно-восстановительной реакции



степень окисления серы меняется с  $-2$  до  $+4$ , молекула  $\text{H}_2\text{S}$  теряет шесть электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица  $-1/6$  молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ , значит  $f(\text{H}_2\text{S}) = 1/6$ .

Из вышесказанного следует, что **эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от типа реакции**. Поэтому, говоря об эквиваленте вещества или факторе эквивалентности, нужно указывать, к какой конкретно реакции это относится. Полезно помнить, что  $f$  может быть только меньше или равным единице.

Фактор эквивалентности различных веществ  $f(X)$  можно рассчитать следующим образом:

$f(\text{элемента}) = 1/\text{валентность}$ ;  $f(\text{кислоты}) = 1/\text{основность}$ ;  
 $f(\text{основания}) = 1/\text{кислотность}$ ;  $f(\text{соли}) = 1/(\text{число атомов металла, умноженное на валентность металла})$ ;  
 $f(\text{окислителя}) = 1/\text{число принятых электронов}$ ;  
 $f(\text{восстановителя}) = 1/\text{число отданных электронов}$ .

Количество вещества  $X$ , выраженное в молях эквивалентов, обозначают  $n_{\text{экв}}(X)$ , **МОЛЯРНУЮ МАССУ ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВА  $X$**  обозначают  $M_{\text{экв}}(X)$ . Последняя равна произведению фактора эквивалентности  $f$  на молярную массу вещества  $M(X)$ :

$$M_{\text{экв}}(X) = f(X) \cdot M(X).$$

Например, в реакции  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O}$   $f(\text{H}_2\text{S}) = 1$ , а эквивалентом является молекула  $\text{H}_2\text{S}$ . Следовательно,



$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1 \cdot 34 = 34 \text{ г / моль.}$$

## 2. Основные законы стехиометрии

Законы стехиометрии, открытые в конце восемнадцатого – начале девятнадцатого веков, послужили основой для превращения химии из описательной науки в науку, использующую математические методы.

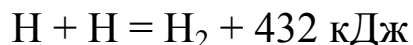
Эти законы, напомним, были установлены экспериментально, и на их основе, в начале двадцатого века было создано учение об атомно-молекулярном строении вещества.

В настоящее время они рассматриваются уже как следствие представлений об атомном строении вещества, т. е. стали очевидными, и мы остановимся лишь на тех проявлениях этих законов, которые сохранили практическое значение или получили новое содержание.

**Закон сохранения массы.** Этот закон открыт и экспериментально обоснован М. Ломоносовым. В настоящее время он может быть сформулирован следующим образом:

***масса продуктов химической реакции равна массе исходных веществ.***

Закон сохранения массы применим к химическим реакциям, происходящим в системе, которая не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией. Если происходит потеря или поглощение энергии системы, то масса продуктов не равна массе исходных веществ. Например, в химической реакции



выделившаяся энергия не принадлежит образовавшемуся молекулярному водороду, она системой потеряна. Следовательно, в соответствии с известным соотношением А. Эйнштейна

$$E = mc^2$$



масса системы должна уменьшиться, а масса веществ, окружающих систему и воспринявших эту энергию, увеличиться. При этом общая масса материи в мире осталась прежней.

Можно ли заметить изменение массы в химических процессах? В данной реакции оно составляет на моль водорода  $4,3 \cdot 10^{-9}$  г. Обнаружить такое незначительное изменение массы современными средствами практически невозможно и для обычных химических превращений учитывать не следует. Оно становится заметным в ядерных реакциях, сопровождающихся значительными изменениями энергии.

**Закон постоянства состава.** Его установил французский химик Ж. Пруст (1799). В нем говорилось о количественной определенности каждого химического соединения:

*химическое соединение независимо от способа его получения всегда имеет один и тот же состав.*

Этот закон вначале способствовал развитию препаративной химии. Затем было установлено, что наряду с химическими соединениями постоянного состава (дальтонидами), имеются соединения переменного состава (бертолиды). Причем к таким соединениям относится большинство немолекулярных соединений. Открытие и исследование соединений переменного состава привело к необходимости изменения формулировки закона. Теперь этот закон формулируют так:

*химическое соединение с молекулярной структурой имеет один и тот же состав и свойства независимо от способа получения. В отсутствие молекулярной структуры его состав зависит от условий получения и предыдущей обработки.*

Для соединений переменного состава, не имеющих молекулярной структуры, вместо молекулярной массы вводят понятие **ФОРМУЛЬНОЙ МАССЫ**. Она равна сумме атомных масс элементов, входящих в данное соединение, умноженных на фактические стехиометрические индексы в химической формуле соединения. Например, формульная масса оксида железа (II) состава  $\text{Fe}_{0,85}\text{O}$  равна:  $58,93 \cdot 0,85 + 16 = 66,09$ .



Для соединений, имеющих молекулярную структуру формульные массы совпадают с их молекулярными массами.

**Закон кратных отношений.** Открыт в 1803 году английским ученым Д. Дальтоном.

С учетом вышесказанного о существовании соединений переменного состава современная формулировка этого закона следующая:

*если два элемента образуют друг с другом несколько соединений с молекулярной структурой, то на одно и то же массовое количество одного из них приходятся такие количества другого, которые относятся между собой как целые числа.*

**Закон эквивалентов.** Установлен немецким ученым И. Рихтером. Сегодня формулировка этого закона звучит так: *массы взаимодействующих веществ ( $m$ ), имеющих молекулярную структуру, пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ ( $M_{\text{ЭКВ}}$ ):*

$$m(X_1) : m(X_2) = M_{\text{ЭКВ}}(X_1) : M_{\text{ЭКВ}}(X_2).$$

**Закон Авогадро.** Закон был получен итальянским физиком А. Авогадро в 1811 году как результат изучения объемных соотношений газообразных веществ в химических реакциях:

*в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится равное число молекул.*

А. Авогадро также установил, что *моль различных веществ содержит одинаковое число молекул.* Это число называли **ПОСТОЯННОЙ АВОГАДРО**, так как оно постоянно для любых состояний веществ и не зависит ни от каких условий. Напомним, что постоянная Авогадро равна  $6,02 \cdot 10^{23}$  и обозначается  $N_A$ .

Из закона Авогадро следует, что *моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объем.* Это так, потому что собственный объем молекул газа составляет только  $\approx 1/1000$  от объема, занимаемого этой порцией газа.





При *НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ* (температура 273,15 К; давление 101325 Па) моль любого газа, как показывает эксперимент, занимает объем, который приблизительно равен 22,4 дм<sup>3</sup>. Этот объем называют *МОЛЕКУЛЯРНЫМ ОБЪЕМОМ* газа. Пользуясь молекулярным объемом, легко вычислить молекулярную массу газа. Для этого находят массу (в граммах) 22,4 дм<sup>3</sup> данного вещества в газообразном состоянии при нормальных условиях.

В условиях, отличных от нормальных, объем любого количества газа можно рассчитать по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

где  $P$  – давление газа, Па;  $V$  – объем газа, м<sup>3</sup>;  $n$  – количество вещества, моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютная температура, К.

Заканчивая рассмотрение этого вопроса, отметим, что уравнение Менделеева-Клапейрона и закон Авогадро точно описывают только газы, находящиеся в таком состоянии, когда можно пренебречь собственным объемом молекул и межмолекулярными взаимодействиями. Очевидно, что ни один из существующих в природе газов этим требованиям не соответствует. Поэтому уравнение Менделеева-Клапейрона и закон Авогадро описывают реальные газы приближенно, причем тем точнее, чем больше степень разрежения газа, т. е. чем больше объем, занимаемый одним молем газа.

## Раздел 2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Учение о строении вещества имеет важное значение для развития всей химии. Оно позволяет предсказать пути и условия получения различных веществ, получать вещества с заранее заданными свойствами. В нем основное внимание сосредоточено на теориях строения атома, химической связи, строения молекул и периодическом законе Д. И. Менделеева. Здесь же выявляется зависимость между химической структурой веществ и их свойствами.

Основы современных представлений о строении вещества были заложены еще древнегреческими философами (Демокрит, Левкипп, V век до н. э.). Однако, эти представления были лишь гениальной философской догадкой и не вели к количественным представлениям, которые можно было бы проверить. Поэтому понадобилось более 2000 лет для того, чтобы появилась современная теория строения вещества.

Свойства вещества, как вида материи, состоящего из дискретных частиц, имеющих массу покоя, определяются типом и количеством объединившихся частиц. К числу наиболее важных частиц вещества относят *ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ*, *АТОМНЫЕ* и *МОЛЕКУЛЯРНЫЕ* частицы, а также некоторые более сложные образования, получающиеся при их ассоциации и агрегации.

### 1. Элементарные частицы

*К ЭЛЕМЕНТАРНЫМ (фундаментальным) частицам относят мельчайшие объекты материи, которые на данном уровне развития науки нельзя считать состоящими из других частиц.*

В середине XX века уже было известно несколько сот таких частиц. Их число значительно превышало число элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

В основе классификации элементарных частиц лежит природа действующих между ними сил. Взаимодействия

между элементарными частицами подразделяют на сильные, электромагнитные и слабые. К *СИЛЬНЫМ* относят процессы, обуславливающие связь частиц в атомных ядрах. *ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ* процессы связывают электроны с ядрами. Благодаря им образуются молекулы и осуществляются межмолекулярные взаимодействия. К *СЛАБЫМ* относятся взаимодействие нейтрино с веществом.

До недавнего времени элементарные частицы подразделяли на три следующие группы.

К *ПЕРВОЙ ГРУППЕ* относили единственную частицу фотон, или квант электромагнитного излучения.

*ВТОРУЮ ГРУППУ* составляли *ЛЕПТОНЫ* (электрон и электронное нейтрино, мюон и мюонное нейтрино, тяжелый  $\tau$ -лептон и соответствующее нейтрино). Эти частицы участвуют в электромагнитных и слабых взаимодействиях и ведут себя как точечные частицы, не имеющие геометрических размеров.

*ТРЕТЬЯ*, самая многочисленная, группа включала в себя *АДРОНЫ*. Они участвуют во всех взаимодействиях. К адронам относят частицы двух типов: мезоны и барионы. В настоящее время известно несколько сотен адронов и число их постоянно увеличивается, они имеют конечные размеры ( $\sim 10^{-13}$  см). Все это ставило под сомнение их элементарность.

В 1964 году, американские физики-теоретики М. Гелл-Манн и Дж. Цвейг предположили, что в природе есть частицы, отличающиеся от перечисленных выше и связанные друг с другом сильными взаимодействиями. Эти частицы получили название *КВАРКОВ*. За время, разделяющее момент рождения гипотезы и наши дни, было найдено немало доказательств реальности существования кварков. Сейчас физика микромира интенсивно их изучает. Уже получены свидетельства существования шести различных кварков, из которых удастся построить все известные адроны. Отличаются кварки друг от друга тем же, чем и обычные частицы – зарядом и массой. Кстати, заряды у кварков оказались дробными заряду протона.





Так, в наши дни формируется фундамент современной физики микромира – система элементарных частиц материи, включающая в себя фотон, лептоны и кварки.

Для объяснения химических свойств веществ и их структуры имеют важнейшее значение такие частицы, как электроны, протоны, нейтроны и кварки.

**ЭЛЕКТРОН** – стабильная элементарная частица, самая легкая из частиц, обладающих массой покоя, носитель отрицательного электрического заряда (кванта электричества). Открыт в 1897 году Дж. Томсоном.

**ПРОТОН** (основной, греч.) – стабильная элементарная частица, представляющая положительный ион водорода. Термин «протон» ввел Э. Резерфорд в 1919 г.

**НЕЙТРОН** – электрически нейтральная элементарная частица с массой покоя, несколько превышающей массу покоя протона. В свободном состоянии нестабилен и превращается в протон, электрон и электронное антинейтрино. Открыт в 1932 году Дж. Чедвиком.

Сведения о свойствах электрона, протона и нейтрона приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Свойства некоторых элементарных частиц

Частицы	Обозначение	Масса покоя, кг	Заряд, Кл
Электрон	${}^0_{-1}\text{e}$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$
Протон	${}^1_{+1}\text{p}$	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$+1,602 \cdot 10^{-19}$
Нейтрон	${}^1_0\text{n}$	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0

**КВАРК** – в свободном состоянии пока не выделен. На основании косвенных данных получена информация о массе и заряде шести обнаруженных кварков и шести антикварков. Кроме электрического дробного заряда каждый кварк имеет еще один заряд – его назвали цветовым. Существуют три разновидности таких зарядов: красный, синий и зеленый.

## 2. Атомные частицы

*АТОМНАЯ частица представляет собой сложную систему находящихся в движении и взаимодействии элементарных частиц.*

Под атомной частицей понимается не только изолированный атом, но и некоторые частицы, производные от него и способные к самостоятельному существованию: атомный ион, атомный радикал, атомный ион-радикал (частица, имеющая заряд и неспаренные электроны, например,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ).

Атомная частица является низшим, начальным уровнем химической организации материи.

### 2.1. Состав атома

Все имеющиеся экспериментальные данные показывают, что каждый атом состоит из двух областей, несущих противоположные заряды. Заряд области, где сосредоточено около 99 % массы, условно принято считать положительным. Эта область имеет диаметр приблизительно  $10^{-12}$  см и названа **ЯДРОМ**.

На определенном расстоянии от ядра находятся области с противоположным зарядом, которые называют **ЭЛЕКТРОННЫМИ ОРБИТАЛЯМИ**. Информация о понятии «электронная орбиталь» будет более подробно изложена в подразделе 2.9.

### 2.2. Состав атомных ядер

После открытия в 1932 году нейтрона была разработана **НЕЙТРОННО-ПРОТОННАЯ ТЕОРИЯ**, позволяющая представить строение атомного ядра. Согласно этой теории число протонов в ядре равно величине заряда ядра, если ее выражать в единицах заряда электрона. Кроме того, в ядре имеется еще такое число нейтронов, что в сумме с числом прото-



нов оно дает массовое число  $A$  (число нуклонов в ядре). Это условие можно записать так:

$$A = Z + N,$$

где  $Z$  – число протонов;  $N$  – число нейтронов.

В настоящее время существует *КВАРКОВАЯ ГИПОТЕЗА*, объясняющая строение ядра. В соответствии с ней нейтронно-протонная модель несколько модифицировалась. Стали считать, что ядро состоит из протонов и нейтронов, а те, в свою очередь, из кварков.

Однако совсем недавно физиками установлено, что ядро представляет собой сложное образование из кварков, которые то «расползаются» за границы протонов и нейтронов, то опять в них «собираются».

Сильные взаимодействия в ядре осуществляются путем обмена между кварками энергией в виде безмассовых частиц – глюонов.

ГЛЮОНЫ являются квантами сильного поля, которое кварки создают и которое на них же воздействует. Они являются и переносчиками цветового заряда. Размер кварков и глюонов меньше  $10^{-19}$  м.

В заключение отметим, что теория, которая позволила бы количественно объяснить все известные свойства атомного ядра, еще не создана. Для объяснения строения атома и его химических свойств мы будем пользоваться нейтронно-протонной теорией, которая и в наше время является для этого вполне удовлетворительной.

### 2.3. Атомные спектры

Данные, полученные при изучении спектров химических элементов, послужили экспериментальным основанием теории строения атома.

Что же такое спектр? *СПЕКТР* – это совокупность электромагнитных излучений, испускаемых (спектр излучения) или поглощаемых (спектр поглощения) веществом.

*АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ* получают, пропуская излучение возбужденных атомов (например, при нагревании до высокой температуры) через систему призм специального прибора – спектрометра. При этом излучение расщепляется на составляющие его монохроматические лучи с определенной длиной волны  $\lambda$ . Каждый монохроматический луч регистрируется в определенном месте фотографической пластинки или специальной бумаги в зависимости от длины волны луча.

В настоящее время установлено, что *ЛИНЕЙЧАТЫЙ СПЕКТР* (состоящий из отдельных линий) получается от излучения, испускаемого атомами, а *ПОЛОСАТЫЙ* – молекулами. Каждый вид атомов (молекул) характеризуется строго определенным расположением линий (полос) в любой области его спектра.

Спектры большинства элементов очень сложны. Наиболее прост атомный спектр испускания водорода (рис. 2.1).

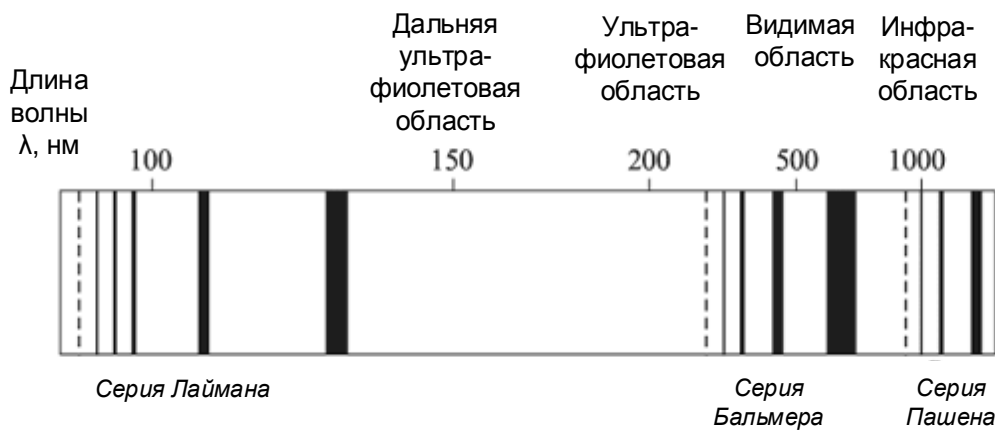


Рис. 2.1. Спектр испускания атомарного водорода

При внимательном рассмотрении спектра испускания водорода, изображенного на рис. 2.1, можно заметить в нем три отдельные группы линий. Эти группы названы по имени открывших и исследовавших их ученых сериями Лаймана, Бальмера и Пашена.



Иоганнесом Ридбергом при исследовании спектральных данных эмпирическим путем было найдено соотношение, которое позволило определить длину волны  $\lambda$ , соответствующую любой линии спектра атомарного водорода. Это соотношение, получившее название *УРАВНЕНИЯ РИДБЕРГА*, имеет вид

$$\frac{1}{\lambda} = R_n \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где  $R_n$  – константа Ридберга;  $n_1, n_2$  – целые числа, причем,  $n_2 > n_1$ .

В этом уравнении линейчатость атомных спектров (т.е. дискретность значений  $\lambda$  обуславливалась тем, что величины  $n_1$  и  $n_2$ , входящие в него, могли принимать лишь определенные значения.

Таким образом, было обнаружено, что спектральные линии описываются сравнительно простой зависимостью, отличительной особенностью которой является наличие целочисленных параметров.

## 2.4. Квантовый характер энергетических изменений

В 1900 г. немецким физиком-теоретиком М. Планком была разработана теория, объясняющая особенности спектров нагретых тел. В основе этой теории лежала предпосылка, суть которой сводилась к тому, что в системе микрообъектов энергия поглощается и испускается не непрерывно, а *ДИСКРЕТНО*, отдельными мельчайшими неделимыми порциями *КВАНТАМИ* (фотонами).

Энергия кванта зависит от частоты излучаемого кванта. Математическое выражение этой зависимости называют *УРАВНЕНИЕМ ПЛАНКА*

$$E = h \cdot \nu,$$

где  $E$  – энергия кванта;  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек;  $\nu$  – частота колебаний.

Таким образом, энергия системы микрообъектов может принимать только определенные значения, кратные числу квантов, или, как говорят, *ЭНЕРГИЯ КВАНТУЕТСЯ*.

Состояние атома с наименьшей энергией называют *ОСНОВНЫМ*, или нормальным. Состояние атома с большей энергией называют *ВОЗБУЖДЕННЫМ*. Это состояние атома, в отличие от основного, является неустойчивым.

Если учесть, что ядро атома значительно больше и тяжелее электрона, то его можно считать неподвижным и рассматривать энергетические изменения в атоме как изменения энергии электронов.

Тогда из теории Планка и спектральных данных следует вывод о том, что электроны в атомах могут обладать только строго определенными значениями энергии. Говорят, что в атомах существуют *ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ* (рисунок 2.2).

Поглощение энергии электроном (например, при нагревании) заставляет его перейти на более высокий энергетический уровень ( $E_2$ ). Затем возбужденный электрон может испустить энергию в виде кванта света ( $E_2 - E_1 = h\nu$ ), и при этом перейти на один из энергетических уровней с меньшим значением энергии  $E_1$ . Такое испускание энергии и приводит к появлению ранее уже упоминавшихся серий спектральных линий.

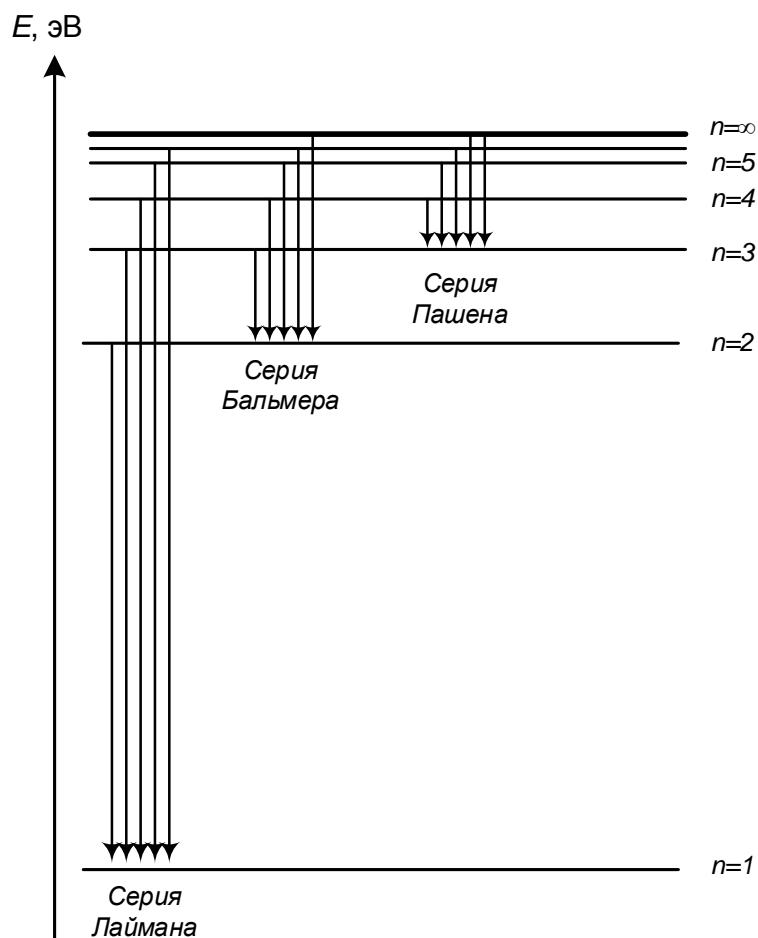


Рис. 2.2. Уровни энергии электрона и электронные переходы в атоме водорода

## 2.5. Корпускулярно-волновые свойства микрочастиц

Одним из общих свойств материи является ее «**ДВОЙСТВЕННОСТЬ**».

Материя (вещество и поле) обладает одновременно и корпускулярными (присущими частицам), и волновыми свойствами.

Вначале М. Планк, А. Эйнштейн и Н. Бор показали, что свет обладает рядом свойств, которые одновременно присущи и волнам, и частицам. Дифракция и интерференция света говорят о его волновом характере, а явление фотоэффекта указывает на корпускулярные свойства.

Затем в 1924 г. французский ученый Луи де Бройль предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только фотонам, но также любым другим материальным частицам.

Позднее экспериментальным путем были доказаны волновые свойства частиц (электронов, протонов, нейтронов и ионов), характеризующихся точными значениями массы и заряда.

Корпускулярно-волновая природа частиц описывается *УРАВНЕНИЕМ ЛУИ ДЕ БРОЙЛЯ*

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot V},$$

где  $m$  – масса частицы;  $V$  – скорость частицы.

Оно может быть легко получено посредством совместного решения уравнений Планка и Эйнштейна  $E = m \cdot c^2$ , с учетом того, что  $c = v \cdot \lambda$ . Анализ уравнения Луи де Бройля показывает, что с уменьшением массы частицы ее волновые свойства усиливаются, а корпускулярные ослабляются, а у излучений с ростом энергии (увеличением частоты) происходит усиление корпускулярных свойств.

Длина волны у макрочастиц даже со сравнительно небольшой массой столь мала, что обнаружить ее наличие невозможно. Для описания поведения таких частиц приемлема классическая механика, не учитывающая двойственность природы объектов.

## 2.6. Понятие о квантовой механике

Исследования Луи де Бройля положили начало созданию в тридцатые годы прошлого века науки, справедливой для описания любых материальных объектов, в том числе и микрообъектов. Эта наука получила название *КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ*.

Квантовая механика не является искусственным соединением классических представлений с правилами квантова-



ния. Это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащих противоречий. Все результаты, полученные квантовой механикой, находятся в полном соответствии с экспериментом.

В основе квантовой механики лежат работы Э. Шредингера (Австрия) и В. Гейзенберга (Германия), в которых были предложены волновое уравнение и принцип неопределенности.

## 2.7. Уравнение Шредингера

*ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ*, предложенное Шредингером в 1926 году, позволяет интерпретировать поведение микрочастиц, например, таких как электрон. Оно носит имя автора и для электрона в атоме водорода имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - U) \cdot \psi = 0,$$

где  $E$  – полная энергия частицы;  $U$  – потенциальная энергия;  $m$  – масса частицы;  $x, y, z$  – пространственные координаты;  $\psi$  – волновая функция (буква пси, греч.).

Это уравнение часто упрощают, вводя оператор Лапласа  $\nabla^2$ :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - U) \cdot \psi = 0, \text{ где } \nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}.$$

Решение уравнения Шредингера связано с большими математическими трудностями. Оно точно решено для атома водорода и для одноэлектронных частиц. Для сложных атомов уравнение Шредингера может быть решено только *ПРИБЛИЖЕННО*. Решая уравнение, находят энергию электрона, а также функцию координат электрона  $x, y, z$  и времени  $\tau$ :

$$\psi = f(x, y, z, \tau).$$



Эта **ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ** полностью описывает состояние электрона в атоме. Квадрат ее абсолютной величины  $|\psi|^2$  имеет определенный физический смысл. Он характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке пространства атома. Вероятность пребывания электрона в элементарном объеме  $dV$  в атоме водорода равна  $|\psi|^2 \cdot dV$ .

## 2.8. Принцип неопределенности

**ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ** сформулирован в 1927 году Гейзенбергом. Согласно этому принципу **невозможно одновременно точно определить место положения частицы и ее импульс ( $P = mV$ )**. На точность, с которой можно определить положение частицы, никаких ограничений не накладывается!

Математическое выражение принципа неопределенности имеет вид

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi},$$

где  $\Delta X$  – неопределенность положения частицы по оси  $X$ ;  $\Delta P_x$  – неопределенность в импульсе (составляющей импульса по оси  $X$ ).

Из формулы видно, что чем меньше значение  $\Delta X$ , т. е. чем определеннее положение частицы, тем больше  $\Delta P_x$ , т. е. тем неопределеннее ее импульс.

Принцип неопределенности применим ко всем без исключения объектам. Однако величина  $h$ , входящая в формулу, очень мала, и для окружающих нас макротел неопределенности положения и импульса настолько малы, что не могут быть обнаружены.

Неопределенность в свойствах микрообъекта проявляется тем в большей степени, чем больше выражена его волновая природа, т. е. чем меньше его масса. Поэтому неопределенность в положении электрона значительно больше, чем

неопределенность в положении ядра. Ядра в пространстве можно определить с достаточной степенью точности.

Подчеркнем, что принцип неопределенности справедлив не для любых свойств материального объекта. Например, у электрона в данном состоянии определены заряд, масса и энергия. Таким образом, микрообъект характеризуется единством определенных и неопределенных свойств.

Обратим внимание также на то, что неопределенность некоторых свойств микрообъектов нельзя толковать как временную невозможность определения этих свойств из-за несовершенства измерительных приборов. Тем более нельзя трактовать принцип неопределенности с идеалистических позиций непознаваемости мира.

*Из вышесказанного следует, что для электронов, исходя из начальных условий, нельзя точно предсказать размеры и формы их орбит, а также нельзя точно предсказать размер и форму атома. Можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона в той или иной области пространства вблизи ядра.*

## 2.9. Понятие об электронной орбитали

Вероятность местонахождения электрона зависит от его энергетического состояния. В принципе электрон может находиться в любом месте пространства атома. Однако в области, где значения  $|\psi|^2 \cdot dV$  выше, он бывает чаще, и эти области соответствуют минимальной энергии электрона. Совокупность мест пространства в атоме, где  $|\psi|^2 \cdot dV$  имеет максимальное значение, называется **ЭЛЕКТРОННОЙ ОРБИТАЛЬЮ** или электронным облаком атома. Иными словами, *орбиталью называют область в пространстве атома, в которой вероятность пребывания электрона максимальна.*

Если различную электронную плотность в определенных участках, например, невозбужденного атома водорода пере-

дать различной интенсивностью точечной штриховки, получится *СХЕМА ЭЛЕКТРОННОЙ ОРБИТАЛИ* (рис. 2.3, а).

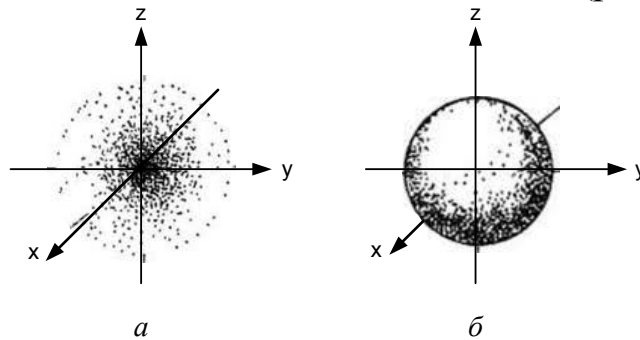


Рис. 2.3. Распределение электронной плотности в атоме водорода, находящегося в основном состоянии

Поверхность, охватывающая ядро атома, за пределами которой вероятность пребывания электрона исчезающе мала, называют *ГРАНИЧНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ* орбитали (рис. 2.3, б). Эта поверхность передает форму орбитали.

Таким образом, *понятие об орбитали – понятие статистическое. Оно описывает усредненное состояние электрона и распределение электронного заряда.*

## 2.10. Квантовые числа

Решение уравнения Шредингера для атома водорода позволяет найти волновые функции  $\psi(x, y, z, \tau)$ . При этом выяснено, что для полного определения каждого решения необходимы три целых числа. Эти числа называют *КВАНТОВЫМИ* и обозначают латинскими буквами  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ .

Квантовое число  $n$  наиболее важно и поэтому называется *ГЛАВНЫМ* квантовым числом. Оно может принимать значения любых целых чисел (1, 2, 3, 4, ...,  $n$ ) и определяет энергию электрона, а также размеры орбитали. При  $n=1$  электрону соответствует самое низкое энергетическое состояние.

Орбитали с одинаковым  $n$  составляют в атоме определенный *СЛОЙ* (или *ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ*). Для обозначения слоев часто употребляют прописные буквы ла-

тинского алфавита K, L, M, N, O, P, Q. Первый слой ( $n=1$ ) называют K-слоем, второй ( $n=2$ ) L-слоем и т. д.

Здесь уточним, если речь идет о размерах электронных орбиталей, то орбитали с данным  $n$  будем относить к  $n$ -слою; если речь идет об энергии, то все орбитали с данным  $n$  в атоме будем относить к  $n$ -энергетическому уровню. Таким образом, энергетический уровень в атоме соответствует его электронному слою.

Второе квантовое число называется *ПОБОЧНЫМ* (орбитальным) и обозначается буквой  $l$ . Оно определяет пространственную форму орбитали. Допустимые значения  $l$  ограничены значением главного квантового числа,  $l$  может принимать значения от нуля до  $(n-1)$ :  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ .

Различные значения числа  $l$  принято обозначать латинскими буквами s ( $l=0$ ), p ( $l=1$ ), d ( $l=2$ ), f ( $l=3$ ) и g ( $l=4$ ).

Область данного электронного слоя, включающая в себя орбитали определенной формы (т. е. орбитали с данным  $l$ ), называют *ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКОЙ* или *ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ПОДУРОВНЕМ* данного слоя.

Оболочки обозначаются такими же буквами, какими обозначаются значения квантового числа  $l$  орбиталей, из которых оболочки состоят. Так, оболочка, содержащая s-орбиталь, называется s-оболочкой и т. д.

Третье квантовое число, обозначается  $m_l$ , называется *МАГНИТНЫМ* квантовым числом. Оно описывает ориентацию орбитали в пространстве и зависит от побочного квантового числа.  $m_l$  может принимать значения от  $-l$ , проходя через нуль, до  $+l$ :

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l.$$

Число орбиталей с данным значением  $l$  равно  $(2l+1)$ .

Трех квантовых чисел, введенных при решении уравнения Шредингера, оказалось недостаточно для полного описания состояния электрона в атоме. Это, в частности, следовало из спектральных данных. В 1925 г. американские физики С. Гаудсмит и Д. Уленбек для интерпретации атомных спек-



тров приписали электрону наличие особого свойства, которое они называли *СПИНОМ* (spin – вращение, англ.). Это свойство электрона не имеет аналогий в мире наблюдаемых макротел и не может быть описано наглядно и строго. Спин электрона проявляется в том, что электрон ведет себя так, будто обладает моментом импульса за счет веретенообразного вращения вокруг «собственной оси». Для характеристики спина было введено *СПИНОВОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО* электрона  $m_s$ , принимающее значения  $+1/2$  или  $-1/2$  в зависимости от одной из двух возможных ориентаций спина электрона в магнитном поле.

*Итак, мы выяснили, что квантовая механика с привлечением понятия о спине электрона позволяет точно описать все возможные состояния электрона в атоме водорода. Они описываются четырьмя квантовыми числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ . Три из них ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ) определяют орбиталь, а четвертое  $m_s$  – свойство электрона обладать спином.*

## 2.11. Атомные орбитали

Уже отмечалось, что форма орбитали определяется побочным квантовым числом  $l$ . Наиболее распространенный способ изображения орбиталей заключается в графическом представлении граничной поверхности орбиталей. Граничные поверхности *s-ОРБИТАЛЕЙ*, передающих их форму, приведены на рисунке 2.4.

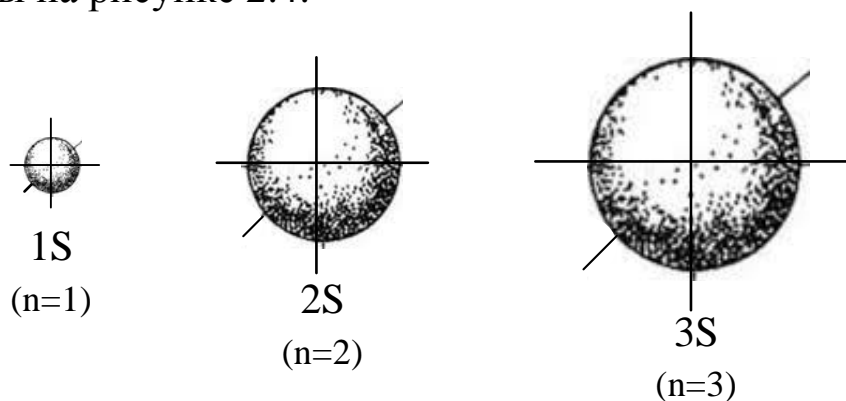


Рис. 2.4. Граничные поверхности s-орбиталей

Из рисунка видно, что 1s-, 2s- и 3s-орбитали имеют вид сфер, но отличаются размерами. Причем, с ростом значений  $n$  растут размеры орбиталей при сохранении их формы. Этот вывод относится ко всем типам орбиталей.

Форма граничной поверхности *p-ОРБИТАЛИ* изображается обычно в виде объемной восьмерки (рис. 2.5), хотя такая форма и не совсем точно описывает реальную *p*-орбиталь. В каждом электронном слое, начиная со второго ( $n=2$ ), имеется три *p*-орбитали:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . *p*-орбитали, относящиеся к одному главному квантовому числу, имеют одинаковые размеры и форму, но отличаются друг от друга своей ориентацией в пространстве.

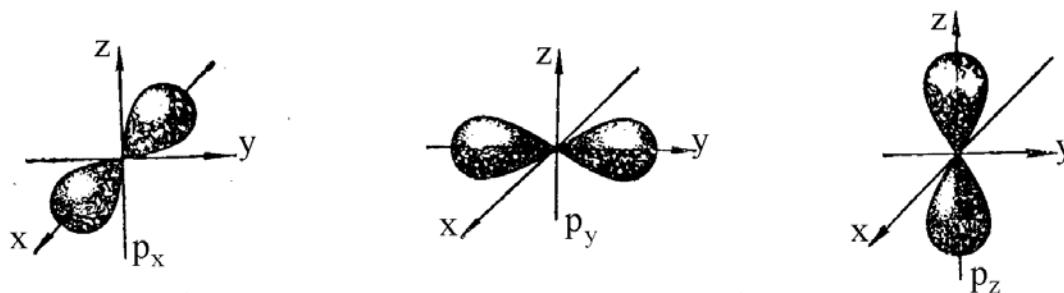


Рис. 2.5. Граничные поверхности *p*-орбиталей

Электронные слои с главным квантовым числом  $n=3$  и  $n>3$  имеют *d-ОРБИТАЛИ*. Форма *d*-орбиталей при  $m_l = \pm 1$  или  $m_l = \pm 2$  приблизительно передается граничной поверхностью одной из первых четырех фигур, изображенных на рисунке 2.6. Эти четыре орбитали имеют одинаковую форму, но отличаются ориентацией в пространстве.

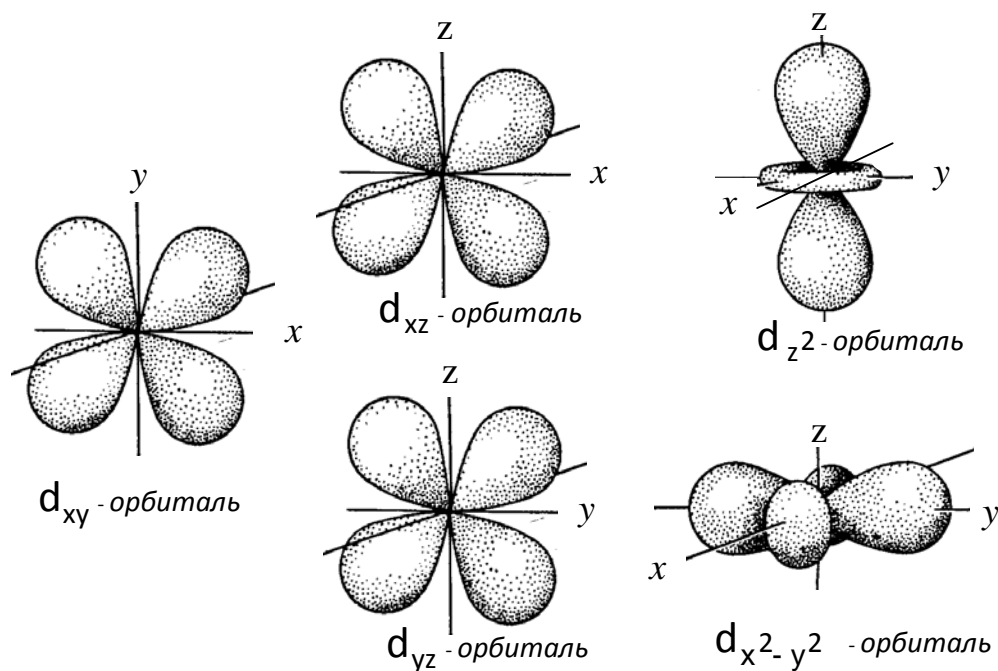


Рис. 2.6. Граничные поверхности d-орбиталей

Граничная поверхность d-орбитали при  $m_l=0$  представляет собой объемную восьмерку с кольцом в средней части.

В электронных слоях с главным квантовым числом  $n=4$  и выше имеется по семь f-ОРБИТАЛЕЙ ( $l=3$ ). Граничные поверхности этих орбиталей усложнены и их довольно трудно графически представить.

## 2.12. Многоэлектронные атомы

Теория многоэлектронных атомов значительно сложнее ранее рассмотренной теории атома водорода. Сложность объясняется тем, что электроны движутся уже не в центральном поле одного ядра, а в поле ядра и остальных электронов. Уравнение Шредингера для многоэлектронных атомов в настоящее время может быть решено только приближенно.

Для описания таких систем используют различные приближения, среди которых наиболее широко применяется *ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ*. При рассмотрении

электронного строения многоэлектронных атомов используем это приближение и будем исходить из наличия у них ядра и соответствующего числа электронов, предполагая при этом, что допустимые электронные орбитали подобны орбиталям атома водорода.

Состояние электрона и в случае многоэлектронных атомов может быть охарактеризовано совокупностью четырех квантовых чисел. При этом энергия электрона, оказывается, определяется не только главным квантовым числом, как в атоме водорода, но и побочным квантовым числом. Электроны с одинаковыми  $n$  и  $l$  в многоэлектронном атоме имеют одинаковую энергию и образуют определенные энергетические подуровни.

Можно изобразить *ДИАГРАММУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ* и *ПОДУРОВНЕЙ* атома, нанося в произвольном масштабе значения энергий, относящихся к ним, на вертикальную ось (рис. 2.7).

Расстояние между двумя энергетическими уровнями (слоями) уменьшается по мере удаления соответствующих уровней от ядра. Для одного и того же уровня соответствующие подуровням величины энергий возрастают в порядке  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ . Кроме того, начиная с третьего уровня, наблюдается перекрывание между первыми подуровнями, соответствующими данному главному квантовому числу, и последними подуровнями, соответствующими предыдущему главному квантовому числу. Так энергия  $4s$ -подуровня ниже энергии  $3d$ -подуровня.

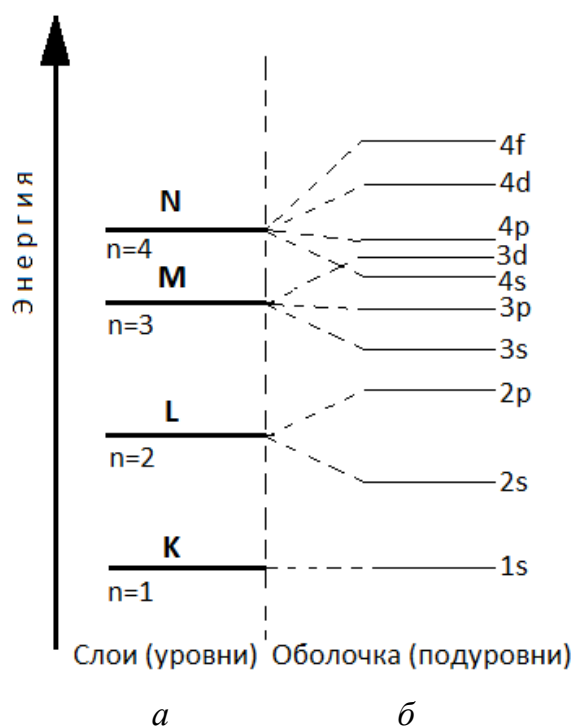


Рис. 2.7. Диаграмма энергетических уровней:  
а – в одноэлектронном атоме; б – в многоэлектронном атоме

Заполнение электронами орбиталей многоэлектронных атомов определяется некоторыми закономерностями. К ним, прежде всего, относят: принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда и правило Клечковского.

**ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕЙ ЭНЕРГИИ.** Этот принцип заключается в том, что *последовательность размещения электронов по уровням и подуровням атома должна соответствовать наименьшей энергии электрона и атома в целом*. В этом случае устойчивость электронной системы будет максимальной и связь электронов с ядром – наиболее прочной.

**ПРИНЦИП ПАУЛИ.** Сформулирован В. Паули (Швейцария) в 1925 году. Принцип играет важную роль при описании поведения многоэлектронных систем. Согласно этому принципу *в атоме не может быть двух электронов, с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел*. Следовательно, на одной атомной орбитали, описываемой квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  может находиться не более двух элект-



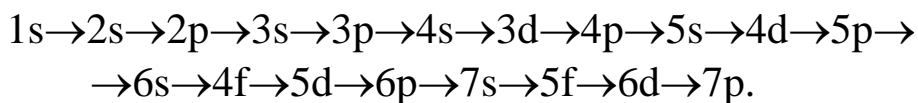
тронов. Причем, эти электроны должны иметь различные спины. Поэтому максимальное число электронов на s-, p-, d-, f- подуровнях соответственно равно 2, 6, 10 и 14 независимо от значения n.

Принцип Паули относится к фундаментальным законам природы и выражает одно из важнейших свойств не только электронов, но и других микрочастиц, имеющих полуцелые значения спинового числа (протоны, электроны, некоторые ядра атомов). Этот принцип не только ограничивает число электронов на атомной орбитали, но и определяет взаимную ориентацию спинов электронов на заполненных орбиталях. Это имеет огромное значение, так как, в конечном итоге, определяет строение атомов и важнейшие свойства всех химических систем.

**ПРАВИЛО ХУНДА.** Предложено в 1927 году ученым Ф. Хундом (Германия). В соответствии с этим правилом *электроны при данных значениях главного и орбитального квантовых чисел стремятся расположиться в атоме так, чтобы суммарный спин был максимальным.* Это означает, что в пределах данного подуровня атома электроны заполняют максимальное количество орбиталей.

**ПРАВИЛО КЛЕЧКОВСКОГО.** Сформулировано в 1951 году В. Клечковским (Россия). Оно детализирует принцип наименьшей энергии и, согласно этому принципу, *заполнение подуровней происходит в последовательности увеличения суммы главного и побочного квантовых чисел ( $n+l$ ), причем, при одинаковом значении суммы ( $n+l$ ) заполнение подуровней идет в направлении увеличения  $n$  или уменьшения  $l$ .*

Последовательность заполнения подуровней, в соответствии с правилом Клечковского, имеет вид:



Пользуясь этим правилом, можно предсказать электронные конфигурации для атомов еще не полученных элементов.



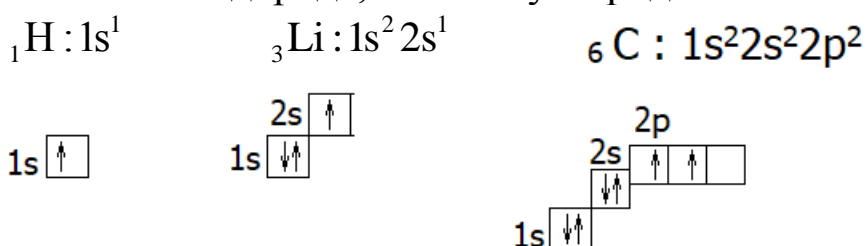
## 2.13. Электронные формулы

Рассмотренные выше закономерности позволяют выяснить электронную структуру большинства сложных атомов. Исключение составляют атомы палладия, меди, серебра, золота и некоторые другие. По-видимому, это связано с взаимодействием электронов между собой, не учтенном в принятом одноэлектронном приближении.

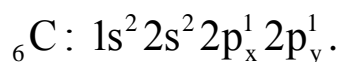
Для обозначения электронных структур атомов обычно используют так называемые *ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ*. Этими формулами обозначают состояние электронов в атоме. При этом цифрой указывают главное квантовое число, характеризующее это состояние, а буквой – побочное квантовое число. Число, показывающее, сколько электронов в атоме находится в данном состоянии, записывают справа сверху от буквы.

Иногда оказывается более удобным использование *ЭЛЕКТРОННО-ГРАФИЧЕСКИХ ФОРМУЛ*. При этом электроны с положительными (+1/2) или отрицательными (-1/2) спинами изображают стрелками, направленными соответственно вверх или вниз и помещенными в квадрат (ячейку), условно обозначающий орбиталь.

Например, электронные и электронно-графические формулы атомов водорода, лития и углерода имеют вид:



Для того чтобы подчеркнуть, что в атоме углерода электроны на p-подуровне занимают разные орбитали (ячейки), указывают побочное квантовое число с индексом. В этом случае электронная формула атома углерода будет иметь вид:



### 3. Периодическая система Д. И. Менделеева и электронное строение атомных частиц

История химии знает не одну сотню попыток систематизации химических элементов.

Десятилетия напряженной научной работы ученых разных стран (Иоганн Деберейнер, Джон Ньюлендс, Лотар Мейер и др.) были отданы поискам принципа естественной классификации элементов. Однако они не шли дальше установления групп элементов с похожими химическими свойствами.

Завершить работу по систематизации элементов удалось лишь русскому ученому – Дмитрию Ивановичу Менделееву. В основу систематизации элементов он положил их атомный вес.

19 марта 1869 года на заседании Русского химического общества Николаем Меншуткиным было прочитано сообщение Менделеева об открытии периодического закона.

Сущность закона сам Менделеев выразил так: *«свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса»*.

В качестве математического выражения периодического закона сам Менделеев предложил *СИСТЕМУ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ*, графическим изображением которой является *ТАБЛИЦА*.

Периодический закон явился не только плодом гениальной мысли, но и результатом огромного, кропотливого и целеустремленного труда. Менделеев творчески и критически проанализировал и обобщил весь фактический материал об известных в его время разрозненных 63 химических элементах.

#### 3.1. Структура периодической системы

Существует несколько сот вариантов изображения периодической системы. Наиболее широко используются ДЛИН-



НЫЙ и КОРОТКИЙ варианты. Каждый из них имеет свои недостатки и преимущества. Так как короткая форма таблицы, содержащая восемь групп элементов, была официально отменена ИЮПАК в 1989 году, остановимся кратко на рассмотрении длинной формы периодической системы. Она в современном состоянии приведена на форзаце книги.

Основным принципом построения периодической системы является разделение всех химических элементов на группы и периоды. Периодическая система элементов состоит из 18 групп и 7 периодов.

*ПЕРИОД* – это горизонтальный ряд элементов, начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся благородным газом. Особый случай составляет первый период. Каждый период содержит строго определенное число элементов. В первом периоде находятся два элемента, во втором и в третьем – по 8, в четвертом и пятом – по 18, в шестом и седьмом периоде – 32.

*ГРУППОЙ* называют вертикальный ряд элементов, имеющих между собой химическое сходство при высших значениях окислительных чисел.

### **3.2. Физический смысл порядкового номера элементов. Современная формулировка периодического закона**

После открытия периодического закона перед учеными вместо разрозненных, не связанных между собой элементов, встала единая стройная система, объединившая в одно целое все химические элементы. Однако, расположив их в периодической системе в порядке возрастания атомных весов, Д. И. Менделеев вынужден был сделать исключение для трех пар элементов: Ar-K, Co-Ni, Te-I. Атомный вес аргона, кобальта, теллура был больше атомного веса соответственно калия, никеля, йода. Расположить их иначе не позволяла совокупность известных свойств этих элементов.

Правильность размещения Ar, Co и Te в периодической системе была подтверждена в 1913 году, уже после смерти Д. И. Менделеева (1907 г.), английским ученым Г. Мозли. Исследуя рентгеновские спектры химических элементов, он открыл закон (**ЗАКОН МОЗЛИ**), объясняющий связь частоты спектральных линий, соответствующих излучению данного элемента, с его порядковым номером.

Математическое выражение закона:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a \cdot (Z - b),$$

где  $\lambda$  – длина волны;  $Z$  – порядковый номер элемента;  $a$  и  $b$  – константы.

Таким образом, исследованиями Г. Мозли было доказано, что химическая природа элемента определяется не атомным весом, а новой величиной – порядковым номером элемента в периодической системе или, иначе, зарядом ядра.

Вследствие этого формулировка периодического закона претерпела некоторое изменение. Теперь она следующая: ***свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов.*** Эта формулировка не противоречит данной Д. И. Менделеевым, а лишь отражает более поздние представления о строении атома. Она позволила не только подтвердить правильность расположения в таблице аргона, кобальта и теллура, но и установить, что в первом периоде находятся всего два элемента, а также определить заряды ядер лантоноидов и их число.

### **3.3. Связь между электронным строением атомов и положением элементов в периодической системе**

Рассмотрим порядок заполнения электронных оболочек атомов различных элементов в связи с их положением в периодической системе. При этом будем иметь в виду, что у каждого последующего элемента на один электрон больше по



сравнению с предыдущим, т. е. электронная формула данного атома полностью включает в себя электронную формулу предыдущего атома и содержит, кроме того, описание состояния еще одного электрона.

Первый период. Наиболее прост, состоит из двух элементов. У водорода один электрон заселяет  $1s$ -орбиталь. У гелия на этой орбитали уже два электрона, отличающиеся спинами.

Второй период. Образован атомами от лития до неона. У первых двух атомов (Li, Be) после заполнения электронами К-слоя ( $n=1$ ) идет формирование  $s$ -оболочки L-слоя ( $n=2$ ). У следующих шести элементов заполняются электронами  $2p$ -орбитали.

Третий период. В атомах элементов от натрия до аргона комплектуется третий слой ( $n=3$ ) подобно второму. В третьем слое остается незаполненной вся  $d$ -оболочка.

Четвертый период. У атомов калия и кальция начинает заполняться  $s$ -оболочка четвертого слоя ( $n=4$ ). Атомы следующих десяти элементов (от скандия до цинка) образуются при заполнении электронами пяти  $d$ -орбиталей. Отметим, что последовательность в заполнении  $d$ -орбиталей атомов хрома и меди несколько нарушается. У них один электрон с внешней  $4s$ -орбитали как бы «проваливается» на  $3d$ -орбиталь. Это явление объясняется особой устойчивостью атома с наполовину или полностью заполненной  $d$ -оболочкой. Выигрыш энергии в этом случае перекрывает энергетические затраты при переходе одного электрона с  $4s$ -орбитали на  $3d$ -орбиталь. В атоме галлия и атомах, следующих за ним пяти элементов, заполняется  $4p$ -оболочка.

Пятый период. Порядок заполнения электронных оболочек элементов пятого ( $n=5$ ) и четвертого периодов аналогичен. У двух первых элементов (Rb, Sr) заполняется  $5s$ -оболочка, в следующих десяти элементах этого периода комплектуется с несколькими «провалами»  $4d$ -оболочка и у атомов последних шести элементов заполняется  $5p$ -оболочка. При этом  $4f$ ,  $5d$  и  $5f$  оболочки остаются вакантными.

Шестой и седьмой периоды. В шестом периоде содержатся 32 элемента. У атомов цезия и бария электронами насыщается 6s-оболочка. У атомов лантана и следующих за ним тринадцати элементов (кроме гадолиния) электроны заполняют семь орбиталей 4f-оболочки, затем пять орбиталей 5d-оболочки и три орбитали 6p-оболочки.

Похожая картина наблюдается у элементов седьмого периода, следующих за актинием.

### 3.4. Периодически и неперіодически изменяющиеся свойства элементов

При рассмотрении свойств элементов отметим, что *причиной их периодического изменения является периодичность структур электронных слоев и оболочек атомов*. Важнейшими периодически изменяющимися свойствами свободных атомов являются радиусы атомов, энергия ионизации и сродство к электрону.

**РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ.** Изолированный атом не имеет строго определенного размера из-за волновых свойств электрона. Следовательно, понятие размера атома, его радиуса весьма условно. Тем не менее, часто необходимо знать хотя бы приближенные значения радиусов атомов. Для их оценки используют так называемые **ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ**. Это радиусы, которые имеют атомы, входя в состав реальных простых веществ. Их обозначают  $r_{эф}$ .

Эффективные атомные радиусы элементов в периодах уменьшаются от щелочного металла к галогену. Объяснить это можно тем, что с увеличением заряда ядра увеличивается сила кулоновского притяжения электронов к ядру, которая преобладает над силами взаимного отталкивания электронов. Происходит сжатие электронной оболочки. Наиболее заметное уменьшение эффективного радиуса наблюдается для s- и p-элементов. В рядах d- и f-элементов радиусы изменяются более плавно вследствие заполнения электронами второй и третьей снаружи оболочки.



В группах 1–2 и 13–18 с увеличением главного квантового числа происходит заметное увеличение радиуса атома. Для элементов остальных групп изменение радиусов незначительное, а при переходе от пятого к шестому периоду эффективные радиусы атомов практически не изменяются. Это является следствием сжатия электронной оболочки в семействе лантаноидов, которое и компенсирует увеличение объема атома.

При отрыве электрона с внешнего уровня атома происходит уменьшение эффективного радиуса, а в случае образования отрицательного иона – увеличение. Ионные радиусы, как и атомные, являются периодической функцией заряда ядра.

**ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ.** Мы уже знаем, что отдельный атом в основном состоянии представляет собой наиболее устойчивую систему из данных частиц. Поэтому для любого изменения структуры этой системы требуется затрата энергии. Величина энергии, которая затрачивается для отрыва одного электрона от нейтрального атома в основном состоянии, называется энергией ионизации данного атома ( $E_{\text{и}}$ ), или ионизационным потенциалом. Эту энергию обычно относят к одному моль атомов и выражают в килоджоулях на моль или электроновольтах (эВ).

Энергия ионизации – важная характеристика атома. Она позволяет судить о том, насколько прочно связаны электроны в атоме.

В группе при увеличении порядкового номера элемента наблюдается уменьшение энергии ионизации. Оно связано с увеличением радиуса атома.

В периодах энергия ионизации атомов слева направо возрастает. Это вызвано сжатием электронной оболочки вследствие увеличения эффективного заряда ядра. Наименьшей является прочность связи  $ns^1$ -электрона с ядром (при  $n > 1$ ). Поэтому атомы щелочных металлов имеют самые низкие значения энергии ионизации. Причем, с увеличением  $n$  их энергия ионизации понижается вследствие экранирующе-



го действия внутренних электронов. Эта закономерность имеется и у р-элементов (за исключением In-Tl, Sn-Pb). Атомы благородных газов имеют максимальную энергию ионизации при данном  $n$ .

Отрыв второго, третьего и т. д. электронов требует гораздо большей затраты энергии. Это связано с ростом заряда образующегося положительного иона. Энергия ионизации, например, для Na и  $\text{Na}^+$ , соответственно, равна 5,14 эВ и 47,3 эВ.

Сравнение электронных структур атомов и значений энергии ионизации позволяет заключить, что ее максимальными значениями обладают атомы с завершенными внешним слоями  $1s^2$  и  $ns^2np^6$ , т. е. атомы благородных элементов.

*СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ.* В ряде случаев важно оценить способность атома присоединять электроны. Эта способность характеризуется значением энергии, которая затрачивается или выделяется в результате присоединения электрона к нейтральному атому в основном состоянии и называется сродством атома к электрону ( $E_{сэ}$ ). Способность атома присоединять электроны тем больше, чем больше величина его сродства к электрону. По сравнению с энергией ионизации значение сродства к электрону невелико, поскольку избыточный электрон приводит к усилению межэлектронного отталкивания и повышению энергии атомной орбитали.

Минимальное сродство к электрону наблюдается у атомов, имеющих завершенные  $ns^2$ - и  $ns^2np^6$ -оболочки, мало оно и у атомов с конфигурацией  $np^3$  (азот, фосфор, мышьяк).

Наибольшим сродством к электрону обладают атомы элементов 17 группы, имеющие конфигурацию  $ns^2np^5$ . Как правило, у элементов третьего периода сродство к электрону больше, чем у элементов второго периода.

Таким образом, в большинстве случаев сродство к электрону в ряду атомов изменяется в той же последовательности, что и их энергия ионизации: растет с ростом числа электронов на внешнем уровне атомов данного периода и умень-

шается с ростом радиусов атомов в пределах данной группы или подгруппы.

Практическое использование всех рассмотренных характеристик ограничено тем, что они относятся к изолированным атомам. В случае неизолированных атомов часто используют эмпирическую величину, называемую *ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬЮ* (ЭО). Ее ввел Л. Полинг как свойство связанного атома притягивать электроны, точнее – электронную плотность. Электронная плотность смещается к тому из атомов, который имеет большую электроотрицательность. Электроотрицательность измеряется в тех же единицах, что и энергия ионизации. Она зависит от многих факторов: электронной структуры, наличия вакантных орбиталей, числа и вида соседних атомов и т. д. Поэтому для данного атома электроотрицательность не может быть постоянной. На практике используют усредненную величину.

В каждом периоде электроотрицательность растет по мере накопления электронов в атомах, т. е. слева направо. В каждой группе она убывает по мере возрастания радиусов атомов. Наибольшей электроотрицательностью обладают самые маленькие атомы с семью внешними электронами (атомы галогенов). Наименьшая электроотрицательность у самых больших атомов с одним внешним электроном (атомы щелочных металлов).

Однако в этих закономерностях много исключений. Таким образом, применяя эту величину, не следует ее переоценивать.

*НЕПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.* Это свойства элементов, которые с порядковым номером изменяются монотонно. К их числу относятся, например, удельная теплоемкость простых веществ, частоты линий рентгеновского спектра и др.

В заключение подчеркнем, что в периодической зависимости от заряда ядра находятся не только свойства отдельных атомов. Периодически зависят от заряда ядра атома многие свойства аналогичных по составу и структуре веществ:





температуры кипения и плавления, энергии диссоциации, магнитные свойства и др.

#### **4. Молекулярные частицы. Химическая связь и строение молекулярных частиц**

Атомы большинства элементов могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов, образуя молекулярные частицы. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что при этом получается система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из атомных ядер и окружающих их внутренних и валентных электронов. Таким образом, строго говоря, простейшими структурными составляющими химических веществ являются не атомы, а ядра атомов и электроны.

В дальнейшем мы под *МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЧАСТИЦЕЙ* будем понимать *наименьшую совокупность атомных частиц, химически связанных в определенном порядке, способную к самостоятельному существованию (т. е. обладающую определенной структурой).*

Молекулярные частицы классифицируют в зависимости от наличия заряда и неспаренных электронов на *МОЛЕКУЛЫ* (отсутствует заряд и неспаренные электроны), *МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИОНЫ* (имеется заряд, отсутствуют неспаренные электроны), *МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАДИКАЛЫ* (отсутствует заряд, имеется неспаренный электрон), *МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИОН-РАДИКАЛЫ* (имеется заряд и неспаренные электроны).

##### **4.1. Краткая история развития электронных представлений о химической связи**

Какова природа сил, связывающих атомы в молекуле? Ответ на этот вопрос искали с момента появления атомистической гипотезы строения вещества. Вначале считали, что атомы механически соединяются между собой с помощью крючков и петель. Затем возникла идея, что связь между ато-



мами осуществляется силами всемирного тяготения. В начале девятнадцатого века в трудах Г. Деви и Й. Берцелиуса была разработана электрохимическая теория, суть которой сводилась к тому, что химически взаимодействующие частицы при контакте приобретают противоположные электрические заряды, которые и обуславливают связь. Однако эта теория не смогла объяснить существование молекул, образованных одинаковыми атомами ( $F_2$ ,  $H_2$  и т. д.).

Дальнейшее развитие теории химической связи стало возможным после открытия электрона. Первым высказал электронную концепцию связи Дж. Томсон в 1907 г. Он предположил наличие в атомах определенных устойчивых электронных конфигураций, которые могут реализовываться при потере или присоединении этими атомами электронов.

После разработки планетарной модели строения атома Э. Резерфордом и Н. Бором была создана теория химической связи, осуществляемой путем перераспределения электронов между атомами. Основы этой теории были представлены в работах В. Косселя, Дж. Льюиса и И. Ленгмюра.

Коссель предложил (1915 г.) статическую электронную теорию строения атомов и молекул, суть которой в следующем:

1. Атомы благородных газов обладают особенно устойчивой двух или восьмиэлектронной внешней оболочкой.
2. Атомы других элементов во внешней оболочке имеют число электронов меньше двух или восьми. Их электронные оболочки менее устойчивы.
3. Образование молекулы происходит вследствие передачи определенного числа электронов от атома одного элемента (металла) к атому другого элемента (неметалла).

В результате такого перераспределения электронов каждый атом должен иметь внешнюю оболочку, аналогичную устойчивой электронной оболочке благородного газа. При этом атом металла приобретает положительный, а атом неметалла – отрицательный заряд. Соединение между ними обуславливается в соответствии с законом Кулона силами элект-

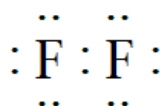
тростатического притяжения. Такую химическую связь называли *ИОННОЙ*.

Эта теория не могла объяснить природу связи между одинаковыми атомами. Кроме того, последующие исследования показали, что практически никогда электроны не переходят полностью от одного атома к другому.

Примерно в то же время (1916 г.) Льюис предпринял попытку объяснить механизм образования химической связи между любыми (в том числе и одинаковыми) атомами. Затем теория Льюиса была развита Ленгмюром.

Теория Льюиса-Ленгмюра также исходит из особой стабильности двух и восьмиэлектронных внешних оболочек атомов и стремления атомов, участвующих в образовании молекулы, иметь такие оболочки. Химическая связь в данном случае осуществляется посредством образования общей электронной пары, в которую каждый атом дает по одному электрону из своей внешней оболочки. Такую химическую связь Ленгмюр назвал *КОВАЛЕНТНОЙ*, т. е. совместно действующей.

Молекула фтора, например, по этой теории, образуется при обобществлении по одному электрону от каждого атома. В этом случае образуется одна общая электронная пара, связывающая атомы по схеме:



В этой схеме символ F условно обозначает ядро атома, окруженное электронами, кроме внешних, они на схеме показаны точками.

Теории Льюиса-Ленгмюра и Косселя были значительным вкладом в развитие электронных представлений о химической связи. Однако опыт показывал, что устойчивой может быть не только двух- или восьмиэлектронная внешняя оболочка, но и облучки, содержащие 6, 10, 12 и 16 электронов, как например, в соединениях CO, AlCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, SF<sub>6</sub>, OsF<sub>8</sub>. Из сказанного очевидна искусственность введения особой

устойчивости только для двух- и восьмиэлектронной конфигурации. Таким образом, видно, что эти теории носили качественный характер и не устанавливали механизм образования химической связи, не позволяли рассчитывать ее количественные характеристики.

#### 4.2. Квантово-механическое рассмотрение химической связи

Получить ответ, удовлетворительно объясняющий природу и механизм химической связи, оказалось возможным только после появления квантово-механической теории строения атома, так как при образовании связи проявляются специфические для микрообъектов свойства электронов.

С точки зрения квантовой механики при образовании химической связи между атомами их электронные орбитали перекрываются. В результате в межъядерной области создается повышенная электронная плотность по сравнению с электронной плотностью в изолированных атомах, которая как бы стягивает ядра в единую устойчивую систему (рис. 2.8, *а*).

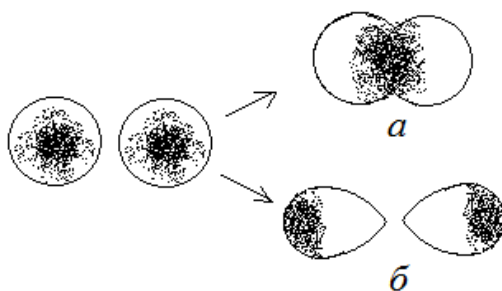


Рис. 2.8. Схема взаимодействия между атомами:  
*а* - приводящее к образованию связи;  
*б* - неприводящее к образованию связи

В силу особенностей электронных состояний между ядрами может образовываться не повышение электронной плотности, а, наоборот, уменьшение ее до нуля. В этом случае химическая связь не образуется (рис. 2.8, *б*).

Причины устойчивости многоатомной частицы заключаются в понижении энергии при ее образовании. Рассмотрим, например, изменение энергии при сближении двух атомов водорода, находящихся на бесконечно большом расстоянии ( $r = \infty$ ) друг от друга. Потенциальную энергию при  $r = \infty$  примем равной нулю.

Рассматриваемая система состоит из двух протонов и двух электронов. Между частицами возникает два типа сил: силы отталкивания между электронами двух атомов и протонами атомов и силы притяжения между протонами и электронами.

Если спины электронов антипараллельны, то при сближении атомов происходит уменьшение потенциальной энергии системы и при  $r = r(\text{H}_2)$  силы притяжения становятся равными силам отталкивания, а энергия системы принимает свое минимальное значение  $E_{\min}$ . При дальнейшем сближении атомов силы отталкивания будут больше сил притяжения и потенциальная энергия системы начинает резко возрастать. Графическая зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от межъядерного расстояния, называемая *ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ*, представлена на рисунке 2.9.

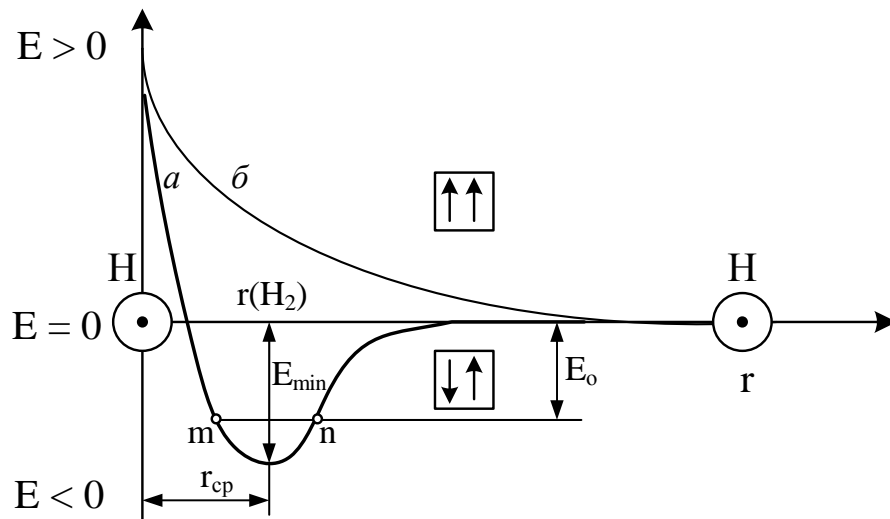


Рис. 2.9. Потенциальная кривая системы из двух атомов водорода:  
 $a$  — спины антипараллельны;  $b$  — спины параллельны

Таким образом, при сближении двух атомов водорода с электронами, обладающими антипараллельными спинами, на расстояние  $r(\text{H}_2)$  система имеет минимальную энергию и, следовательно, в этом случае образуется устойчивая химическая связь.

В случае, когда спины параллельны, квантово-механические расчеты по уравнению Шредингера показывают, что потенциальная энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов и образование химической связи невозможно. Потенциальная кривая в данном случае выглядит иначе (рис. 2.9, б).

В заключение отметим, что в рамках нашей модели ядро атома не закрепляется неподвижно в точке 0 (рис. 2.9). Оно колеблется между точками  $m$  и  $n$ . В реальной же двухядерной молекуле колеблются оба ядра, достигая определенных предельных состояний. Молекулы все время как бы растягиваются и сжимаются. При этом  $r_{\text{ср}}$  – среднее расстояние между ядрами, а  $E_0$  – минимальная энергия молекулы с учетом колебания ядер.

#### 4.3. Количественные характеристики химической связи

Химическая связь характеризуется рядом параметров. Чаще всего говорят об ее энергии и длине. Если молекула состоит из трех и более атомов, то к перечисленным параметрам добавляют еще один – валентные углы.

**ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ** называют ту энергию, которую необходимо затратить для ее разрыва. При этом молекула должна находиться в основном (невозбужденном) состоянии и при 0К. Эта величина определяет прочность связи. Чем больше энергия, затрачиваемая на разрыв связи, тем прочнее связь. Единица измерения энергии связи – кДж/моль. Например, энергия связи Н-Н в молекуле водорода равна



436 кДж/моль. На рисунке 2.9 ей соответствует отрезок, обозначенный  $E_0$ .

Если в молекуле несколько одинаковых связей, то, очевидно, для разрушения каждой следующей потребуется различная энергия, и в таком случае говорят о средней энергии связи.

Величина энергии химических связей в большинстве соединений колеблется в пределах 100–1000 кДж/моль.

Энергия связи в ряду однотипных молекул постепенно изменяется. Например, энергия связи Н-Г в ряду галогеноводородов HF, HCl, HBr, HI уменьшается с 565.7 кДж/моль у HF до 294.7 кДж/моль у HI.

Зная энергию связей в молекуле, можно судить также об ее реакционной способности и производить различные термохимические расчеты.

*ДЛИНОЙ СВЯЗИ* называют среднее расстояние между ядрами, отвечающее минимуму энергии системы. На рис. 2.9 длина связи между атомами водорода измеряется отрезком  $r_{\text{ср}}$ . Современными методами исследования структуры веществ можно определить длины связи с точностью, которую допускает принцип неопределенности.

В ряду аналогичных по составу молекул длины связей также изменяются закономерно. Например, в ряду HF, HCl, HBr, HI длина связи увеличивается с возрастанием размера атома и соответственно равна 0.091, 0.127, 0.141, 0.160 нм. В молекулах, близких по химической природе, одного гомологического ряда длины связей между ядрами элементов мало различаются и могут считаться практически постоянными (например, длины связей С-С в предельных углеводородах и т. д.).

Кроме того, на длину связи влияет ее *КРАТНОСТЬ*, которая определяется числом электронных пар, связывающих два атома. С увеличением кратности связей происходит их упрочнение, межъядерные расстояния уменьшаются. Так, длина связи С-С равна 0.154 нм, С=С 0.135 нм и С≡С 0.121 нм.

**ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ.** Это углы между связями в молекуле. Их схематически можно представить как углы между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов в молекуле. Эти воображаемые прямые, проведенные через два ядра, называют **ЛИНИЯМИ СВЯЗИ**. Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи. Простые двухатомные молекулы всегда имеют линейную структуру. Трехатомные и более сложные молекулы могут обладать различными конфигурациями. Например, в молекуле воды угол между линиями связи Н-О равен  $104.5^\circ$ , а в сходной молекуле сероводорода валентный угол между связями Н-S составляет  $92^\circ$ .

Все рассмотренные параметры химической связи можно определить экспериментально при исследовании молекулярных спектров веществ. Их также, в большинстве случаев, можно найти в справочнике.

#### 4.4. Ковалентная связь

Для описания и расчета параметров ковалентной связи широко используют два метода – метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

##### 4.4.1. Основные положения метода валентных связей

Основные положения **МЕТОДА ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ**, базирующиеся на квантово-механической теории строения атома, были разработаны В. Гейтлером и Ф. Лондоном в 1928 году. В последующем значительный вклад в развитие этого метода внесли Л. Полинг и Дж. Слейтер.

С точки зрения этого метода:

1. В образовании связи участвуют только электроны внешней электронной оболочки атома (валентные электроны).
2. Химическая связь образуется двумя валентными электронами атомов с антипараллельными спинами. При этом



происходит перекрывание электронных орбиталей и между атомами появляется область с повышенной электронной плотностью, обуславливающая связь между ядрами атомов.

3. Химическая связь осуществляется в том направлении, в котором обеспечивается наибольшее перекрывание атомных орбиталей.

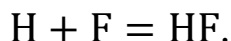
4. Из нескольких связей данного атома наиболее прочной будет связь, которая получилась в результате наибольшего перекрывания атомных орбиталей.

5. При образовании молекулы электронная структура (кроме внешней электронной оболочки) и химическая индивидуальность каждого атома в основном сохраняются.

Известны два механизма образования общих электронных пар: обменный и донорно-акцепторный.

**ОБМЕННЫЙ МЕХАНИЗМ** объясняет образование ковалентной химической связи участием в ней двух электронов с антипараллельными спинами (по одному от каждого атома). Рассмотрим этот механизм на примере молекулы HF. Обычно это делают следующим образом:

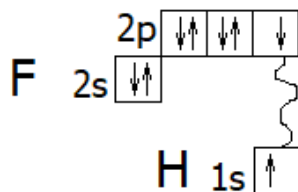
1. Приводят схему образования молекулы



2. Записывают электронные формулы, представляющие электронную структуру атомов, участвующих в образовании молекулы



3. Записывают электронно-графические формулы этих атомов и показывают образование общих электронных пар волнистой чертой.



4. Приводят пространственную схему образования связей в молекуле HF (рис. 2.10).

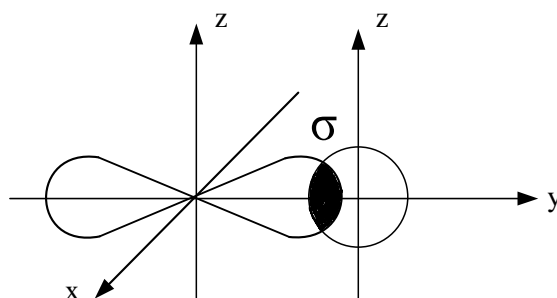


Рис. 2.10. Схема образования связей в молекуле HF

Из рисунка видно, что электронные орбитали, участвующие в образовании связи, перекрываются по линии, связывающей центры атомов. Такую связь называют *СИГМА-СВЯЗЬЮ* и обозначают буквой  $\sigma$  (буква сигма, греч.). Она образуется при перекрывании орбиталей  $s-s$ ,  $p-p$ ,  $s-p$ ,  $d-s$ ,  $d_{z^2}-p_z$ ,  $d_{z^2}-d_{z^2}$  и др.

В молекуле  $O_2$  связь образуется также по обменному механизму за счет неспаренных  $p$ - электронов:

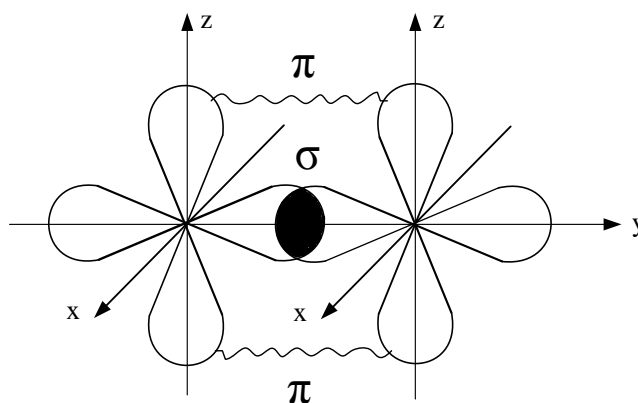
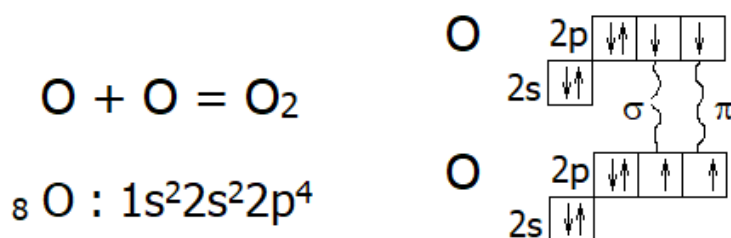


Рис. 2.11. Схема образования связей в молекуле кислорода

Орбитали  $p_y$  расположены вдоль линии связи и при перекрывании образуют  $\sigma$ -связь (рис. 2.11). Вторая связь образуется при перекрывании  $p_z$ -орбиталей. В результате появляются две области с повышенной электронной плотностью, лежащие выше и ниже линии, соединяющей центры атомов. Такая связь называется *ПИ-СВЯЗЬЮ* и обозначается  $\pi$  (буква пи, греч.). Так как область перекрывания лежит в стороне от линии, обозначающей кратчайшее расстояние между атомами, прочность  $\pi$ -связи меньше прочности  $\sigma$ -связи. Эта связь осуществляется между атомами лишь в том случае, когда два атома связываются двумя или тремя общими электронными парами.

$\pi$ -связь могут образовывать орбитали:  $p$ - $p$ ,  $p$ - $d$ ,  $d$ - $d$  и т. д. (рис. 2.12).

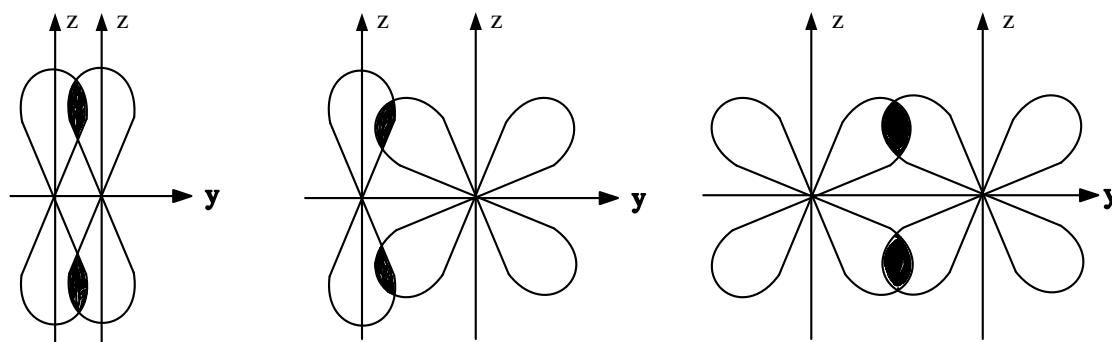
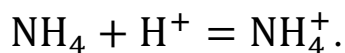


Рис. 2.12. Схема перекрывания орбиталей при образовании  $\pi$ -связей

*ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ* объясняет ковалентные химические связи, образующиеся за счет неподеленной пары (не участвующей ранее в образовании связи) одного из связывающихся атомов и вакантной орбитали другого атома. В качестве примера рассмотрим ион  $\text{NH}_4^+$ . Будем придерживаться в рассуждениях последовательности, принятой для первого механизма.

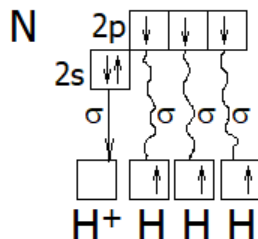
Схема образования иона:



Электронные формулы атомов азота, водорода и иона водорода:



Молекула аммиака образуется по обменному механизму:



При сближении молекулы аммиака и иона водорода неподеленная пара электронов атома азота занимает вакантную орбиталь атома водорода. Это приводит к образованию общей электронной пары и, следовательно, к образованию химической связи между ними. Образование общей электронной пары на схеме условимся показывать стрелкой, направленной от атома, предоставляющего неподеленную пару к атому, предоставляющему свободную орбиталь. Первый атом называют *ДОНОРОМ*, второй – *АКЦЕПТОРОМ*. Следует иметь в виду, что все связи атома в данном соединении равноценны независимо от механизма их образования. Вещества, в которых есть химические связи донорно-акцепторного происхождения, широко распространены среди неорганических соединений. Большая часть таких соединений относится к так называемым комплексным соединениям. Информация о них приведена в разделе 5 части 2.

#### 4.4.2. Свойства ковалентной связи

Ковалентная связь обладает рядом важных свойств. К их числу относятся: насыщенность и направленность.

**НАСЫЩАЕМОСТЬ** – характерное свойство ковалентной связи. Оно проявляется в способности атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Это связано с тем,



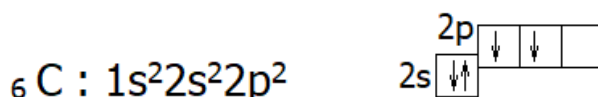
что одна орбиталь атома может принимать участие в образовании только одной ковалентной химической связи. Данное свойство определяет состав молекулярных химических соединений. Так, при взаимодействии атомов водорода образуется молекула  $H_2$ , а не  $H_3$ . С точки зрения метода валентных связей, третий атом водорода не может присоединиться, так как спин его электрона окажется параллельным спину одного из спаренных электронов в молекуле. Способность образования того или иного числа ковалентных связей у атомов различных элементов ограничивается получением максимального числа неспаренных валентных электронов.

**НАПРАВЛЕННОСТЬ** – свойство ковалентной связи, определяющее геометрическую структуру молекулы. Причина направленности связи заключается в том, что перекрывание электронных орбиталей возможно только при их определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую электронную плотность в области их перекрывания. В этом случае образуется наиболее прочная химическая связь.

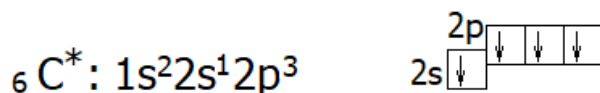
С направленностью связей тесно связан вопрос о гибридизации орбиталей.

#### **4.4.3. Гибридизация атомных орбиталей и структура молекул**

Рассмотренные ранее примеры образования связей относились к атомам, находящимся в основном состоянии. Причем, связи между ними осуществлялись за счет электронов только одного подуровня. Сложнее образование связей у атомов элементов групп 2, 3, 4 и др. Эти атомы могут в результате химического взаимодействия с другими атомами перейти в возбужденное состояние. При этом появляется дополнительное число неспаренных электронов и атом может образовать больше связей. Например, атом углерода в нормальном состоянии имеет электронную структуру:



Т. е. в наличии два неспаренных электрона. С точки зрения МВС в соединениях  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и др. атом углерода переходит в возбужденное состояние:



В результате этого перехода у него на внешнем уровне будет уже четыре неспаренных электрона, которые образуют четыре ковалентные связи.

Такой переход атома в возбужденное состояние требует затраты энергии и должен быть компенсирован при образовании связи. Это возможно только в том случае, если эта затрата энергии меньше энергии, выделяющейся при образовании дополнительных связей.

Однако объяснить свойства связей в таких молекулах, как  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  только возбуждением атомов и образованием дополнительного числа неспаренных электронов не удастся. Связи в этих молекулах образованы электронами различных подуровней (s и p). Следовательно, связи, образованные p-электронами должны отличаться от связей, образованных s-электронами, энергией и ориентацией в пространстве. Это противоречит экспериментальным данным, свидетельствующим об эквивалентности связей в таких молекулах.

Для устранения этого противоречия в рамках МВС, Л. Полинг и Д. Слейтер предложили идею о *ГИБРИДИЗАЦИИ* атомных орбиталей центрального атома, изменении их формы и энергии.

Гибридные орбитали, возникающие в результате взаимодействия различных атомных орбиталей, имеют уже одинаковую форму. Они вытянуты в сторону соседних атомов, и поэтому достигается более полное перекрывание их и электронных орбиталей других атомов.

Процесс гибридизации связан с затратой определенной энергии. Эту затрату компенсирует избыток энергии, кото-

рый выделяется при образовании более прочной химической связи за счет перекрывания гибридных орбиталей и орбиталей других атомов. Таким образом, гибридизация приводит к уменьшению энергии образующейся молекулы, к ее большей устойчивости.

Основные принципы, определяющие процесс гибридизации следующие:

1. Участвующие в гибридизации атомные орбитали должны иметь близкие значения энергии.
2. Число гибридных орбиталей должно быть равно числу исходных атомных орбиталей.
3. Гибридные атомные орбитали представляют собой комбинации исходных.
4. Гибридные орбитали располагаются в пространстве так, чтобы обеспечить между ними минимальное отталкивание, т. е. как можно дальше друг от друга.

В зависимости от вида и числа атомных орбиталей, вступающих в гибридизацию, различают несколько основных типов гибридизации. Каждому типу гибридизации соответствует определенная пространственная структура гибридных атомных орбиталей и молекул.

Если гибридные орбитали образуются в результате взаимодействия  $s$ - и  $p$ -электронных орбиталей, то говорят об  $sp$ -**ГИБРИДИЗАЦИИ**. Две гибридные  $sp$ -орбитали располагаются в поле ядра атома так, чтобы взаимодействие между ними было минимальным, т. е. под углом  $180^\circ$  (рис. 2.13, а). Молекулы, имеющие в своем составе атомы с  $sp$ -гибридными орбиталями, имеют линейную структуру.



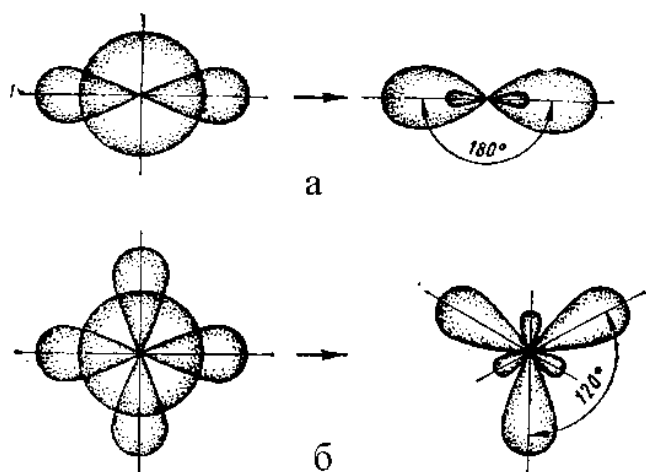


Рис. 2.13. Образование гибридных орбиталей:

а)  $sp$ -гибридизация; б)  $sp^2$ -гибридизация

При взаимодействии одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей имеет место  $sp^2$ -**ГИБРИДИЗАЦИЯ**. Образующиеся три гибридные  $sp^2$ -орбитали располагаются в одной плоскости, угол между ними равен  $120^\circ$  (рис. 2.13, б). Такой тип гибридизации имеет место в молекулах  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ .

$sp^3$ -**ГИБРИДИЗАЦИЯ** возникает при взаимодействии одной  $s$ -и трех  $p$ -орбиталей центрального атома. Примером является гибридизация в молекулах  $CH_4$ ,  $SiCl_4$ , имеющих форму тетраэдра.

В гибридизации могут участвовать и  $d$ -орбитали. В этом случае наблюдаются более сложные виды гибридизации, связанные с взаимодействием  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей. Наиболее часто встречаются  $sp^3d^2 - (d^2sp^3-)$  и  $sp^3d$ -**ГИБРИДИЗАЦИИ**. В первом случае пространственная конфигурация гибридных орбиталей центральных атомов и молекул октаэдрическая ( $SF_6$ ), во втором – бипирамидальная ( $PCl_5$ ).

Для установления геометрической структуры молекул по типу гибридизации орбиталей центрального атома действуют по следующей схеме:

1. Приводят схему образования молекулы.

2. Устанавливают электронную конфигурацию центрального атома и связанных с ним частиц в основном состоянии.

3. Определяют электронную конфигурацию валентного слоя центрального атома в возбужденном состоянии.

4. Приводят электронно-графические формулы валентного слоя центрального атома в возбужденном состоянии и связанных с ним частиц.

5. По числу частиц, с которыми связан центральный атом, устанавливают число  $\sigma$ -связей и число гибридных орбиталей (оно равно числу  $\sigma$ -связей).

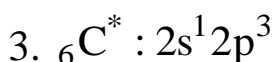
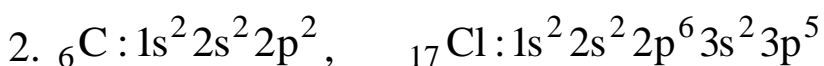
6. Находят тип гибридизации и направление гибридных орбиталей в пространстве.

7. Определяют число  $\pi$ -связей как разность между числом валентных электронов и числом  $\sigma$ -связей.

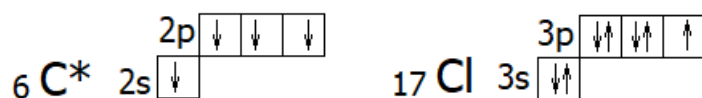
8. Приводят схему образования связей в молекуле.

Установим, используя приведенную схему, пространственную структуру молекул  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CO}_2$ .

### $\text{CCl}_4$

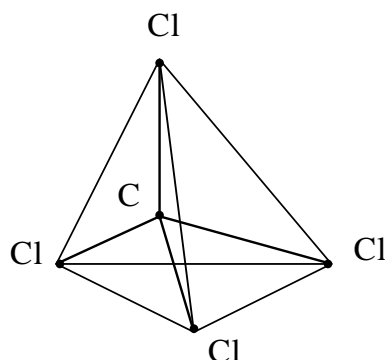


4.



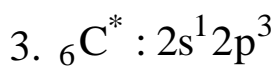
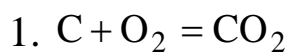
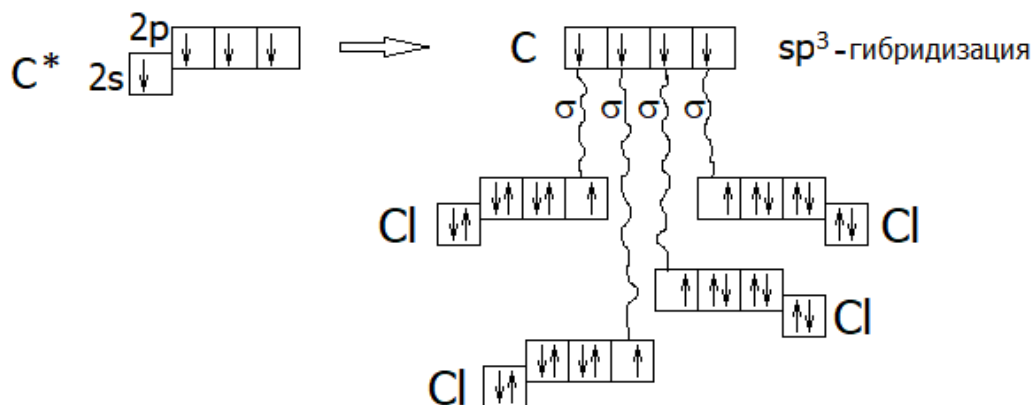
5. Углерод связан в молекуле  $\text{CCl}_4$  с 4-мя атомами хлора. Значит число  $\sigma$ -связей и число гибридных орбиталей равно четырем.

6. Число гибридных орбиталей – 4. Значит тип гибридизации атома углерода  $sp^3$ . Следовательно, гибридные орбитали имеют тетраэдрическое направление:

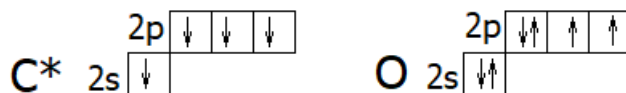


7.  $\pi$ -связей нет.

8.



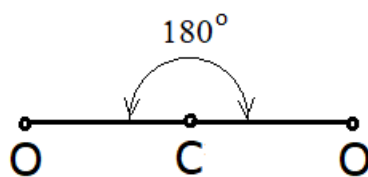
4.



5. Углерод связан с двумя атомами кислорода. Число  $\sigma$ -связей равно двум. Две гибридные орбитали.

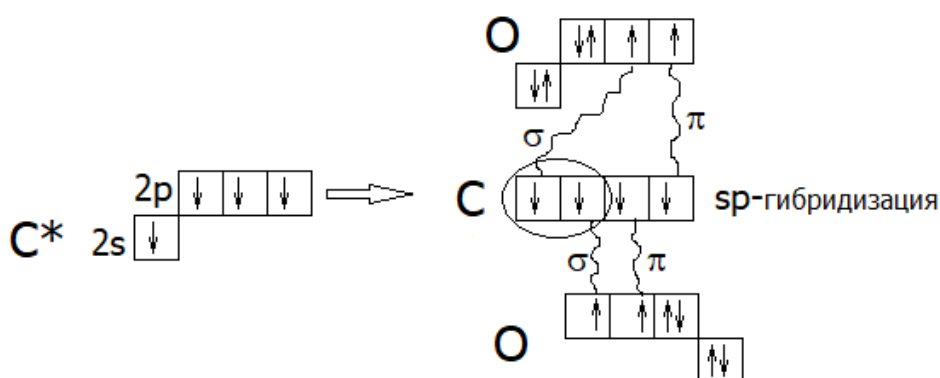
6. Тип гибридизации  $sp$ . Молекула  $CO_2$  линейна, т.е.  $\sigma$ -связи расположены под углом  $180^\circ$ .





7. После образования  $\sigma$ -связей у атома углерода остались неиспользованными два электрона и у каждого атома кислорода тоже по одному. Следовательно, каждый атом кислорода связан с атомом углерода дополнительно  $\pi$ -связью.

8.



Если атом образует и  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, то, согласно методу валентных связей, в образовании  $\pi$ -связей участвуют негибридные орбитали этого атома. Это связано с тем, что при образовании  $\pi$ -связи область перекрывания в случае негибридных атомных орбиталей больше, чем в случае гибридных.

Применяя понятие «гибридизация» при определении структуры молекул, необходимо помнить, что оно было введено Л. Полингом как модельное представление для объяснения симметричной структуры связей в атомах. Реальная гибридизация как механизм, а не модель, может проявляться только у элементов второго периода.

#### 4.4.4. Метод отталкивания локализованных электронных пар валентной оболочки центрального атома

В 1940 г. Н. Сиджвик и Пауэлл предложили модель отталкивания электронных пар, которая впоследствии была развита Р. Гиллеспи. Основные идеи этого подхода сводятся к следующему:

1. Конфигурация связей, образуемых многовалентным атомом, обусловлена числом электронных пар его валентной оболочки.

2. Ориентация облаков плотности электронных пар, описываемых валентными орбиталями, определяется их максимальным взаимным отталкиванием.

3. Орбиталь кратной связи считается единичной, независимо от того, содержит она одну или две  $\pi$ -связи. Электронные пары двойной и тройной связи занимают в пространстве больше места, чем электронная пара одинарной связи, а неподелённая электронная пара в пространстве занимает больше места, чем связывающая.

В этом методе все электроны, образующие химические связи атомов, считаются равноценными независимо от их типа (s, p, d, f). Атомный остов, содержащий ядро и внутренние электронные оболочки, не оказывает влияние на расположение валентных электронов.

При рассмотрении геометрической формы молекулы методом Гиллеспи её формула записывается в виде  $AX_nE_m$ , где А – центральный атом; Х – частица, с которой центральный атом образует химическую связь, то есть даёт связывающие электронные пары; Е – неподелённая электронная пара; n и m – соответственно число связывающих и неподелённых электронных пар.

Для того чтобы определить строение молекулы методом Гиллеспи необходимо:



1. На основании формулы молекулы определить число частиц  $n$ , с которыми центральный атом образует связь и записать формулу  $AX_nE_m$  с указанием значения  $n$ .

2. Найти общее число связывающих и неподелённых электронных пар  $(n + m)$  по формуле:

$$(n + m) = 1/2 (N_{\text{ц}} + \Sigma N_{\text{л}} - z) - \pi,$$

где  $N_{\text{ц}}$  – число электронов центрального атома на его внешнем электронном слое;  $\Sigma N_{\text{л}}$  – число электронов частиц, участвующих в образовании связей с центральным атомом;  $\pi$  – число  $\pi$ -связей в молекуле;  $z$  – заряд иона (в случае определения строения молекулярного аниона).

3. Определить пространственное расположение всех электронных пар (связывающих и неподелённых).

4. Найти число неподелённых электронных пар  $m$  и уточнить формулу молекулы  $AX_nE_m$  (указать значение  $m$ ).

5. Установить геометрию молекулы. При этом учитывают, что сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: E-E, E-X, X-X.

Рассмотрим несколько примеров определения строения молекул по методу Гиллеспи.

### **Пример 1.** Молекула $BF_3$ .

1. Формула молекулы  $AX_3E_m$ .

2. Атом бора даёт три электрона на образование  $\sigma$ -связей, и каждый из трех атомов фтора даёт по одному электрону;  $\pi$ -связи в молекуле отсутствуют. Общее число образующих  $\sigma$ -связи электронных пар:

$$n + m = (3 + 3)/2 = 3.$$

3. Расположение электронных пар в пространстве – правильный треугольник.

4. Число неподелённых электронных пар  $m = 3 - 3 = 0$ . Формула молекулы  $AX_3E_0$ .

5. Строение молекулы – правильный треугольник. Все валентные электроны атома бора идут на образование  $\sigma$ -

связей с тремя атомами фтора. Неподелённых электронных пар у атома бора нет.

**Пример 2.** Молекулярный ион  $\text{CO}_3^{2-}$ .

1. Формула иона  $\text{AX}_3\text{E}_m$ . Ион содержит одну  $\pi$ -связь.
2. Общее число электронных пар в валентной оболочке атома углерода  $n + m = (4 + 6 - 2)/2 - 1 = 3$  (к четырём электронам атома углерода прибавляем шесть электронов атома кислорода и вычитаем два электрона, минус заряд карбонат-иона; из полученной величины вычитаем также число  $\pi$ -связей).
3. Расположение электронных пар в пространстве – плоский треугольник.
4. Число неподелённых электронных пар  $m = 3 - 3 = 0$ . Формула карбонат-иона  $\text{AX}_3\text{E}_0$ .
5. Строение карбонат-иона – плоский треугольник.

В заключение отметим, что основные идеи, лежащие в основе метода Гиллеспи, применимы только к соединениям непереходных элементов. Модель отталкивания электронных пар дает приближенный качественный метод предсказания структуры молекул.

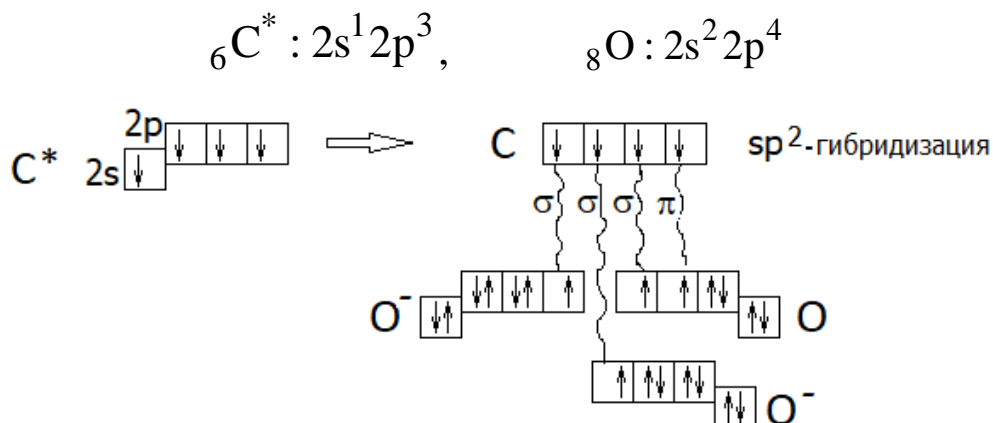
#### 4.4.5. Локализованная и нелокализованная связи

До сих пор мы рассматривали молекулы, в которых атом связан с другими атомами одной или несколькими электронными парами (в последнем случае связь называют *КРАТНОЙ*). Иначе говоря, электронные пары, обеспечивающие связь, локализованы в пространстве между двумя ядрами атомов. Таковую химическую связь считают *ЛОКАЛИЗОВАННОЙ*.

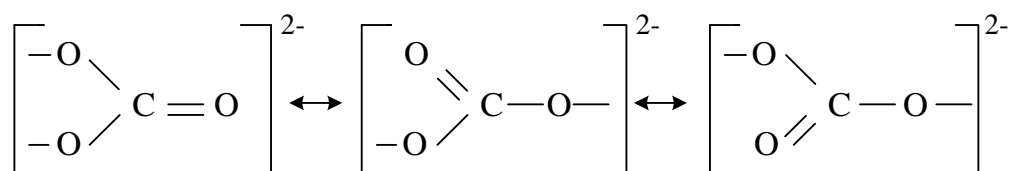
Исследование свойств  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей показало, что всегда локализованными являются только  $\sigma$ -связи. В  $\pi$ -связях может иметь место так называемая *ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ*. Химическую связь, при которой связующая электронная пара одновременно принадлежит более чем двум атомным ядрам (делокализована), называют *НЕЛОКАЛИЗОВАННОЙ*.

Делокализация электронных пар наблюдается в молекулах многих органических и неорганических соединений ( $C_6H_6$ ,  $HNO_3$ , ионы  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ).

В качестве примера рассмотрим строение иона  $CO_3^{2-}$ . Центральный атом образует в данном случае три одинаковых  $\sigma$ -связи с тремя кислородными атомами за счет своих валентных неспаренных электронов на гибридных  $sp^2$ -орбиталях. За счет четвертого неспаренного электрона на р-орбитали атом углерода образует с одним из трех атомов кислорода  $\pi$ -связь.



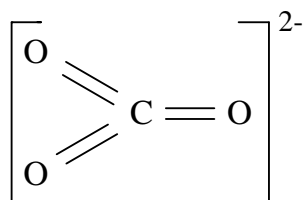
Такая структура  $CO_3^{2-}$  с локализованной  $\pi$ -связью противоречит экспериментальным данным, показывающим, что все связи C-O равноценны (характеризуются равной длиной и энергией). Для объяснения этого противоречия в методе валентных связей было введено представление о так называемых **РЕЗОНАНСНЫХ СТРУКТУРАХ**. Строение  $CO_3^{2-}$  в данном случае должно описываться не одной, а набором трех равноценных структур:



Двусторонняя стрелка между изображениями предельных структур указывает на отсутствие перехода одной струк-

туры в другую. Реальная молекула соответствует суперпозиции (наложению друг на друга) этих трех структур. Говорят, что между структурами существует резонанс.

Делокализацию  $\pi$ -связи по всем трем направлениям изображают пунктирными линиями и для более краткой записи пользуются одной схемой:



С помощью теории резонанса метод валентных связей хорошо описывает структуру многих сложных молекул. Однако громоздкость математического аппарата не позволяет его широко использовать.

#### 4.4.6. Полярность связей и молекул

В молекуле положительные заряды ядер атомов скомпенсированы отрицательными зарядами электронов. Однако положительные и отрицательные заряды пространственно разделены. Пусть суммарное действие всех отрицательных зарядов эквивалентно действию заряда  $-q$ , помещенного в точку А (рис. 2.14), называемую центром тяжести отрицательных зарядов, а суммарное действие всех положительных зарядов эквивалентно действию положительного заряда  $+q$ , помещенного в точку В в двухатомной молекуле.

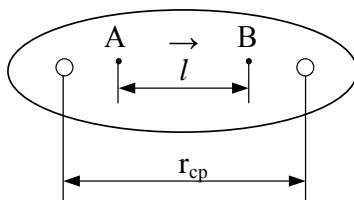


Рис. 2.14.Схема диполя:

○ – ядра атомов; А и В – центры тяжести зарядов  $-q$  и  $+q$

Если молекула состоит из атомов с различной электроотрицательностью ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$  и т. д.), то электрические центры



тяжести не совпадают и в молекуле образуется *ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДИПОЛЬ* – система двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов, разделенных расстоянием  $\vec{l}$ , называемым *ДЛИНОЙ ДИПОЛЯ*. Длина диполя – векторная величина. Ее направление условно принято от отрицательного заряда к положительному. Такие молекулы называют *ПОЛЯРНЫМИ* или *ДИПОЛЯМИ*.

*ПОЛЯРНОСТЬ* молекулы тем больше, чем больше абсолютная величина заряда  $q$  и  $\vec{l}$ . Мерой полярности служит произведение  $q \cdot \vec{l}$ . Это произведение обозначается буквой  $\vec{\mu}$  (буква мю, греч.) и называется *ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МОМЕНТОМ ДИПОЛЯ*:

$$\vec{\mu} = |q| \cdot \vec{l}.$$

В качестве единицы для измерения  $\vec{\mu}$  принимают Дебай (D) ( $1D = 3,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м).

Если в молекуле электрический момент диполя связан с постоянным распределением зарядов (определяется природой вещества), то молекулу называют *ПОСТОЯННЫМ ДИПОЛЕМ*.

В молекулах, состоящих из двух одинаковых атомов  $\vec{\mu} = 0$ . Их называют *НЕПОЛЯРНЫМИ*. Если такая частица попадет в электрическое поле, то в ней под действием поля произойдет *ПОЛЯРИЗАЦИЯ* – смещение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов. В частице возникает наведенный электрический момент диполя. Такую частицу называют *НАВЕДЕННЫМ ДИПОЛЕМ*.

Дипольный момент двухатомной молекулы АВ можно отождествить с дипольным моментом связи А–В в ней.

Если общая электронная пара смещена к атому с большей электроотрицательностью, то электрический момент диполя связи не равен нулю. Связь в этом случае называется *ПОЛЯРНОЙ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ*.

Если электронная пара симметрично расположена относительно атомов, то связь называется *НЕПОЛЯРНОЙ*.



В многоатомной молекуле определенный электрический момент диполя можно приписать каждой связи. Тогда электрический момент диполя молекулы может быть представлен как векторная сумма электрических моментов диполя отдельных связей.

Существование или отсутствие электрического момента диполя у молекул связано с их симметрией. Молекулы, имеющие симметричное строение, неполярны ( $\vec{\mu} = 0$ ). К ним относятся двухатомные молекулы с одинаковыми атомами ( $\text{H}_2, \text{Cl}_2$  и др.), молекула бензола, молекулы с полярными связями  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$  и др.

Электрический момент диполя молекулы является важным молекулярным параметром. Знание величины  $\vec{\mu}$  может указать на геометрическую структуру молекулы. Так, например, полярность молекулы воды указывает на ее угловую структуру, а отсутствие электрического момента диполя у  $\text{CO}_2$  – на ее линейность.

#### 4.4.7. Эффективные заряды и степени окисления атомов в молекулах

Выше было показано, что в поле ядер двух различных химически связанных атомов электронная плотность распределена не симметрично. Количественной характеристикой этого наряду с  $\vec{\mu}$  являются *ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ* атомов. Их обычно выражают в единицах заряда электрона и обозначают буквой  $\delta$  (буква дельта, греч.).

Эффективный заряд атома определяется его электростатическим воздействием на пробный точечный заряд (например, на электрон), помещенный на любом расстоянии от ядра в пределах атома. Другими словами – это сумма зарядов ядра и электронов связанного атома. Заряд ядра такого атома достаточно определен и является точечным, а вот заряд электронов, в соответствии с принципами квантовой механики, фактически распределен во всем объеме, занимаемом моле-

кулой. Так как точно разделить электронную плотность между ядрами невозможно, величина  $\delta$  относится к категории нестрогих химических понятий таких, как радиусы атомов и ионов, электроотрицательность.

Эффективные заряды атомов обычно рассчитывают, используя экспериментально найденные значения  $\vec{\mu}$  двухатомных молекул по формуле:

$$\vec{\mu} = |\delta| \cdot e \cdot r_{\text{ср}},$$

где  $e$  – заряд электрона в кулонах;  $r_{\text{ср}}$  – расстояние между ядрами (рис. 2.9, рис. 2.14).

Расчеты показывают, что эффективный заряд атомов обычно невелик. В двухатомных молекулах с неполярными ковалентными связями ( $\text{H}_2, \text{N}_2$  и т. д.)  $\delta=0$ . Если связи полярны, как, например, в молекуле  $\text{HCl}$ , то эффективные заряды на атомах колеблются в пределах от  $\pm 1$  до 0. Чем значение  $|\delta|$  ближе к единице, тем ближе данная полярная ковалентная связь к ионной.

Таким образом, эффективные заряды атомов являются критерием степени полярности химической связи.

Еще одной важной характеристикой связанного в молекуле атома является *СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ* (окислительное число). Это число с положительным или отрицательным знаком, которое приписывают атому в молекуле, предполагая, что все полярные связи являются чисто ионными (т. е. молекула состоит только из ионов).

Степени окисления (окислительные числа) атомов в отличие от их эффективных зарядов являются формальными величинами. В типичных химических соединениях  $\delta$  всегда меньше, чем степень окисления (окислительное число). Эти величины совпадают лишь в случае молекул типа  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  (равны нулю).

Более подробно понятие «степень окисления» мы обсудим в разделе 5 (подраздел 1).



#### 4.4.8. Основные положения метода молекулярных орбиталей

Метод валентных связей в большинстве случаев позволяет получать правдивую информацию о структуре и свойствах различных молекул и ионов. Однако имеется ряд экспериментальных фактов, которые не могут быть объяснены на основании этого метода. Так не удастся объяснить магнитные свойства ряда веществ ( $O_2$ ,  $B_2$  и др.) и существование молекул с нечетным числом электронов ( $NO$  и др.).

Эти и другие факты способствовали созданию иного квантово-механического метода описания ковалентной химической связи – *МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)*. Основы ММО разработаны Р. Малликоном и Ф. Хундом (1928–1930 г.).

В методе МО подход к рассмотрению структуры молекулы близок к тому, которым мы пользовались при рассмотрении строения атома. Метод основан на следующих положениях:

1. Молекула рассматривается как единая система ядер и электронов, а не как совокупность атомов, сохраняющих некоторую индивидуальность. Она образуется, если энергия такой системы ниже, чем энергия исходных атомов.

2. Подобно тому как электроны в атомах располагаются на атомных орбиталях (АО), общие электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях (МО). Совокупность молекулярных орбиталей, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию молекулы.

3. Существует несколько приближенных методов расчета молекулярных орбиталей. Наиболее простой называется *МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОЙ КОМБИНАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ* (МЛКАО). С точки зрения МЛКАО молекулярную орбиталь рассматривают как линейную комбинацию соответствующих атомных орбиталей в изолированных атомах, ядра которых входят в состав молекулы.

4. В образовании молекулярной орбитали участвуют только те АО, которые имеют близкую по величине энергию

и приблизительно одинаковую симметрию относительно оси связи.

5. При взаимодействии двух атомных орбиталей в результате их линейной комбинации образуются две молекулярные орбитали с большей и меньшей энергиями, чем энергия исходных АО. В результате сложения АО образуется МО с повышенной межъядерной электронной плотностью (меньшей энергией). Такую орбиталь называют *СВЯЗЫВАЮЩЕЙ*. В случае вычитания АО образуется МО с пониженной межъядерной электронной плотностью (большей энергией) и называется *РАЗРЫХЛЯЮЩЕЙ*. Сумма энергии образовавшихся МО в первом приближении равна сумме энергий АО, из которых они образовались.

6. Число всех образовавшихся МО равно сумме АО исходных атомов. Причем, число связывающих и разрыхляющих МО одинаково у гомоядерных молекул (содержащих одинаковые ядра) или равно числу участвующих в образовании связи АО того атома, у которого их меньше.

7. Молекулярные орбитали по аналогии с атомными обозначаются греческими буквами  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ . Каждая МО характеризуется набором трех квантовых чисел. В соответствии с принципом Паули на молекулярной орбитали, как и на атомной, не может быть больше двух электронов.

8. Все имеющиеся в молекуле электроны распределяются по МО с соблюдением тех же принципов и правил, что и при заполнении электронами орбиталей в отдельных атомах (принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда). Электрон, находящийся на связывающей орбитали, увеличивает энергию связи, а электрон, находящийся на разрыхляющей орбитали, ее уменьшает.

9. **СТАБИЛЬНОСТЬ** молекулы определяется разностью числа связывающих и разрыхляющих электронов. Если эта разность равна нулю, частица не образуется. Для того, чтобы можно было сопоставить число связей по МВС и ММО, используют понятие *ПОРЯДОК СВЯЗИ* (кратность). Порядок связи ( $N$ ) равен разности между числом электронов, находя-



щихся на связывающих орбиталях, и числом электронов на разрыхляющих орбиталях, деленной на 2. Он может принимать значения целых или дробных положительных чисел.

#### 4.4.9. Применение метода молекулярных орбиталей для описания строения молекул

Для описания строения молекул в ММО используют так называемые *ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ*, аналогичные диаграммам энергетических уровней в атомах (рис. 2.7).

**Двухатомные молекулы элементов первого периода.** У элементов этого периода имеются только  $1s$ -орбитали. При их взаимодействии образуются две молекулярные орбитали  $\sigma_{1s}$  (связывающая) и  $\sigma_{1s}^*$  (разрыхляющая). Соотношение между энергиями рассмотренных атомных и молекулярных орбиталей отражено на энергетической диаграмме (рис. 2.15, а), где каждая атомная или молекулярная орбиталь изображена горизонтальной чертой. Уровень расположения черты соответствует относительной энергии орбитали. Молекулярные орбитали расположены в средней части диаграммы, атомные орбитали – по краям. Электроны обозначают стрелками, направление которых соответствует спину электрона.

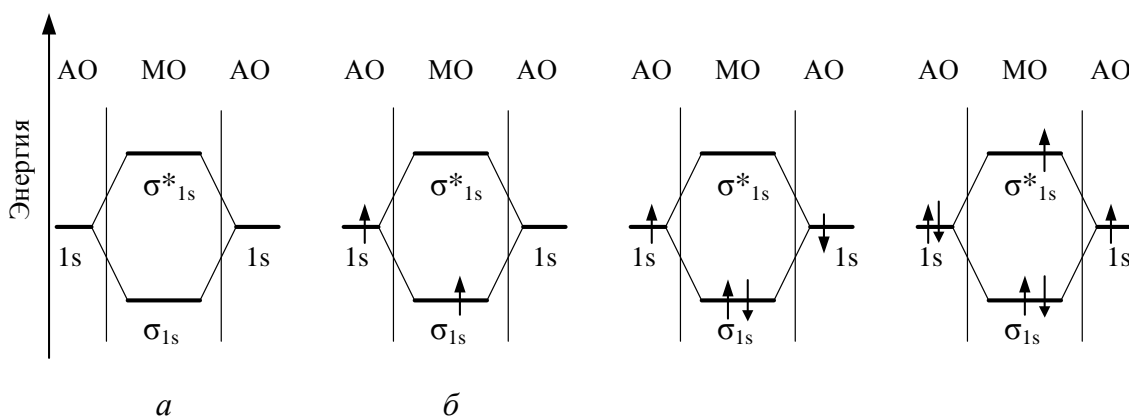
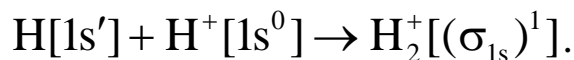


Рис. 2.15. Энергетические диаграммы двухатомных молекулярных частиц:

а – общая диаграмма; б – диаграммы  $H_2^+$ ,  $H_2$  и  $He_2^+$



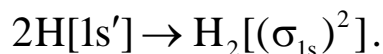
Рассмотрим сначала структуру молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ . Он образуется по схеме:



Молекулярный ион  $\text{H}_2^+$  имеет один электрон, находящийся на  $\sigma_{1s}$ -молекулярной орбитали (рис. 2.15, б). Число электронов на молекулярной орбитали обозначают показателем степени за круглой скобкой. Порядок связи равен  $\frac{1}{2}$  ( $N=1/2$ ).

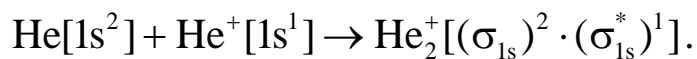
Характер распределения электронов по МО позволяет также определить *МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА* молекулярных частиц. Частицы, имеющие неспаренные электроны, обладают *ПАРАМАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ* (втягиваются во внешнее магнитное поле). Молекулы, в которых все электроны парные, являются *ДИАМАГНИТНЫМИ* (выталкиваются из внешнего магнитного поля). Следовательно, ион  $\text{H}_2^+$  имеет парамагнитные свойства.

Молекула  $\text{H}_2$  содержит уже два электрона на  $\sigma_{1s}$ -орбитали (рис. 2.15, б). Схема образования  $\text{H}_2$ :



Энергия связи в молекуле водорода больше, чем в молекулярном ионе  $\text{H}_2^+$  (больше избыток электронов на связывающих орбиталях). Порядок связи равен 1. Молекула диамагнитна.

Молекулярный ион  $\text{He}_2^+$  образуется по схеме:



Из трех электронов два расположены на  $\sigma_{1s}$  и один на  $\sigma_{1s}^*$ . Порядок связи  $N=\frac{1}{2}$ . Молекулярный ион  $\text{He}_2^+$  парамагнитен, так как имеет на МО один неспаренный электрон.

Молекула  $\text{He}_2$  существовать не может, так как два электрона из четырех должны располагаться на связывающей  $\sigma_{1s}$ -

орбитали, а два других – на разрыхляющей  $\sigma_{1s}^*$ -орбитали. Порядок связи у такой гипотетической молекулы равен нулю.

### **Двухатомные молекулы элементов второго периода.**

Атомы элементов второго периода имеют заполненные электронами орбитали К-слоя и орбитали валентного слоя. Орбитали заполненного слоя, как правило, не принимают участия в образовании связи, так как число электронов на образующихся связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях одинаково. Они составляют остов молекулы. Обозначим его буквами КК.

Молекулярные орбитали образуются при линейной комбинации атомных 2s- и 2p-орбиталей. На рисунке 2.16,а показана энергетическая диаграмма двухатомных молекул, образованных элементами второго периода. При взаимодействии двух атомных 2s-орбиталей образуются связывающая  $\sigma_{2s}$  и разрыхляющая  $\sigma_{2s}^*$ -орбитали. Из двух 2p<sub>x</sub>-орбиталей атомов образуются  $\sigma_{2p_x}$  и  $\sigma_{2p_x}^*$ . В образовании этих молекулярных орбиталей принимают, как видно из рисунка, участие и 2s-атомные орбитали, имеющие энергию, близкую к энергии 2p-орбиталей. В этом случае энергия  $\sigma_{2p_x}$ -орбитали станет больше, чем энергия  $\pi_{2p_y}$  и  $\pi_{2p_z}$ -орбиталей.

Две связывающие и две разрыхляющие  $\pi$ -молекулярные орбитали получаются при комбинации 2p<sub>z</sub>- и 2p<sub>y</sub>-орбиталей. Молекулярные  $\pi_{2p_y}$  и  $\pi_{2p_z}$ -орбитали имеют одинаковую энергию, но различаются ориентацией в пространстве.

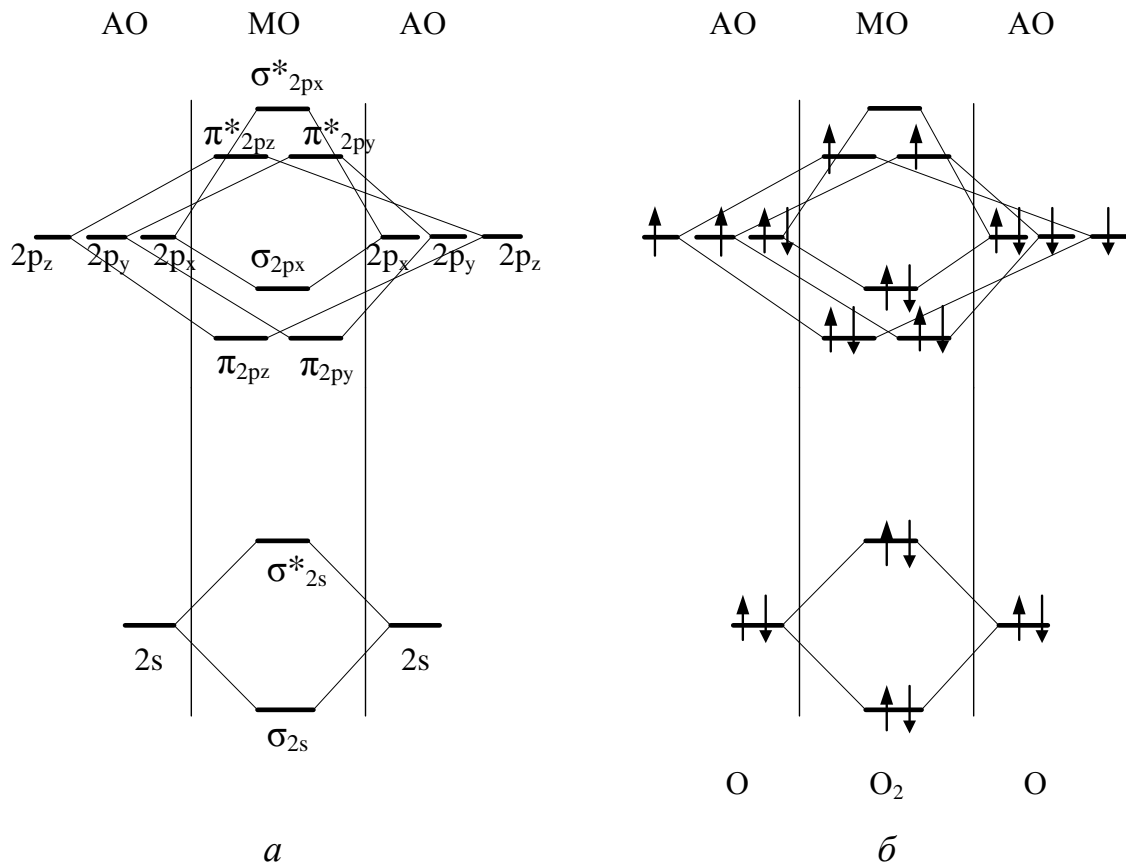
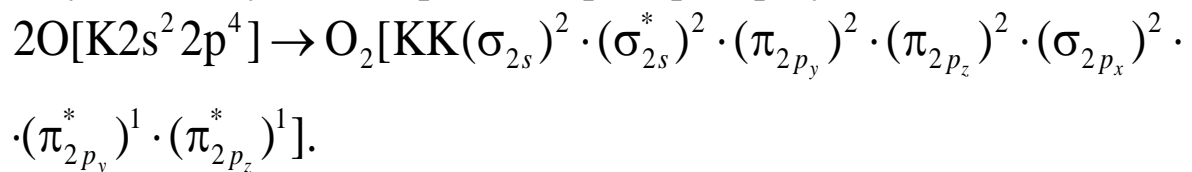


Рис. 2.16. Энергетические диаграммы двухатомных частиц, образованных элементами второго периода:  
а – общая диаграмма; б – диаграмма молекулы  $O_2$

Рассмотрим заполнение электронами МО у некоторых молекул. Молекула кислорода, например, образуется по схеме:



В ней порядок связи равен двум. На разрыхляющих орбиталях  $\pi_{2p_y}^*$  и  $\pi_{2p_z}^*$  находятся два неспаренных электрона с одинаковыми спинами (рис. 2.16, б). Их наличием объясняется парамагнетизм кислорода. Напомним, что с точки зрения МВС молекулы кислорода должны быть диамагнитны (рис. 2.11).

Аналогично рассматривается строение всех других молекул, образованных элементами второго периода. При этом различается лишь общее число электронов в молекуле и соответствующее ему заполнение МО. В таблице 2.2. приведены сведения об электронном строении некоторых молекул.

Таблица 2.2

**Электронное строение молекул,  
образованных элементами второго периода**

Молекула	Электронная конфигурация	Кратность	Число несвязанных электронов
Li <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> [KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> ]	1	0
Be <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub> [KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> ]	0	0
B <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> [KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>2py</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2pz</sub> ) <sup>2</sup> ]	1	2
F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> [KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>2py</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2pz</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2px</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2py</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>2pz</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> ]	1	0
Ne <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub> [KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>2py</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2pz</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2px</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2py</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>2pz</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2px</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> ]	0	0

Если двухатомная молекула построена из разных атомов элементов второго периода (гетероядерная молекула), которые имеют одинаковую структуру и симметрию АО, то для их описания также используют энергетическую диаграмму, изображенную на рисунке 2.16, а. Отличие лишь в том, что их эквивалентные атомные орбитали имеют различную энергию. На рисунке 2.17 приведены энергетические диаграммы для молекул CO и NO.

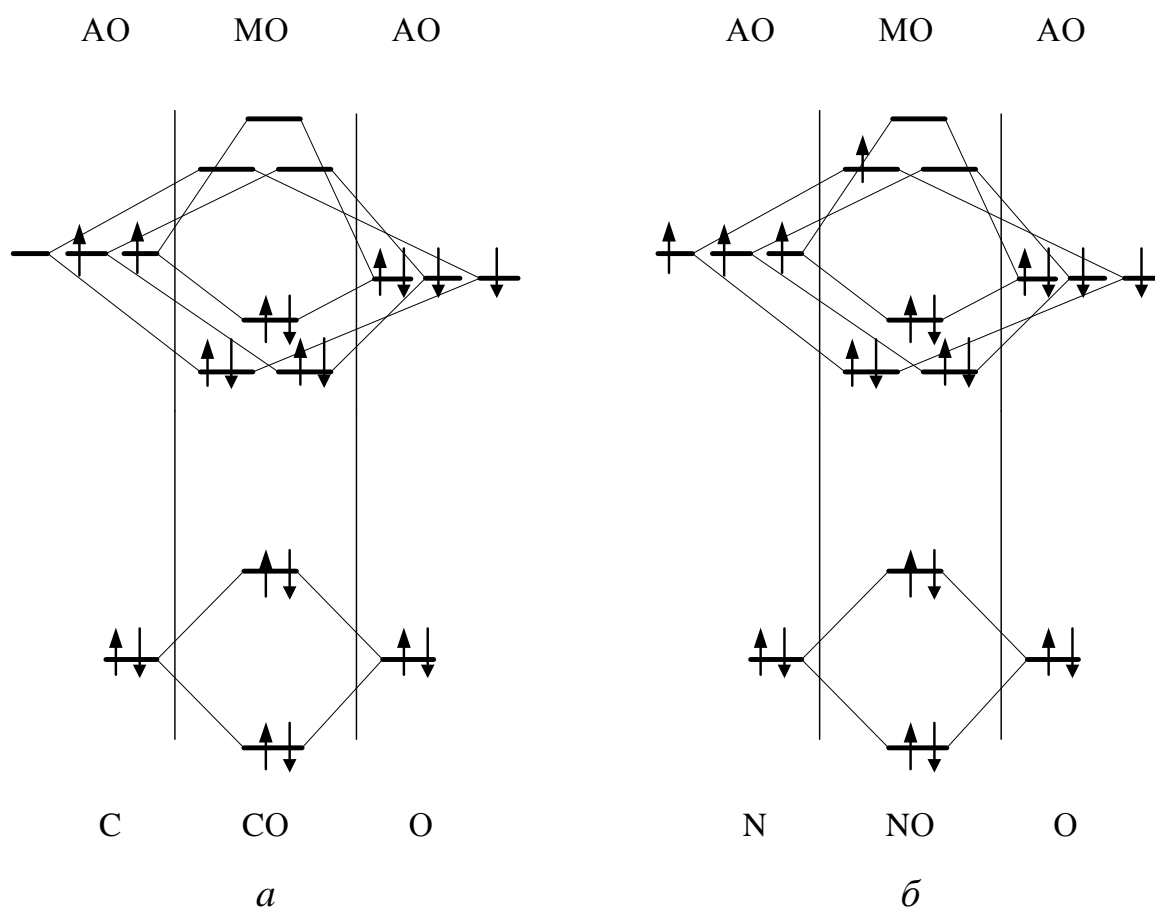


Рис. 2.17. Энергетические диаграммы молекул CO (а) и NO (б)

Электронная структура молекулы CO аналогична структуре  $N_2$

$$CO[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2],$$

несмотря на различное исходное распределение электронов на АО. Порядок связи, как и в молекуле  $N_2$ , равен трем. Вещество диамагнитно.

В молекуле NO на  $\pi_{2p_y}^*$  имеется один неспаренный электрон. Это уменьшает порядок связи до 2,5. Вещество парамагнитно.

#### 4.4.10. Сравнение метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей

Вначале отметим, что методы валентных связей и молекулярных орбиталей являются приближенными. Их применение приводит к описанию МО, которое более или менее адекватно реальному распределению электронной плотности в молекулах. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки.

Метод МО позволяет описывать и прогнозировать свойства молекул, зависящие от состояния в ней отдельных электронов, такие как устойчивость и неустойчивость. Так, например, с точки зрения ММО, устойчив молекулярный ион  $\text{H}_2^+$  и, наоборот, неустойчивы  $\text{He}_2$ ,  $\text{Be}_2$ . С позиций метода ВС это необъяснимо.

В рамках метода МО хорошо объясняются и прогнозируются магнитные свойства молекул, также необъяснимые с позиций МВС.

Однако в рассмотренном простейшем варианте ММО не способен передать насыщенность ковалентной связи (т. е. состав молекулы). Для МВС этот недостаток менее характерен. Расчет геометрической структуры и определение важнейших параметров молекулы с помощью ММО является трудной математической задачей, для решения которой необходимы мощные ЭВМ.

Из сказанного выше можно сделать вывод о том, что наиболее общим и последовательным методом для описания строения молекул является метод молекулярных орбиталей. Тем не менее метод валентных связей позволяет, основываясь на небольшом числе предположений, связать между собой в стройную систему важнейшие опытные данные, и применение этого метода во многих случаях более наглядно и вполне оправдано. Спор о том, какой из этих методов вернее, беспредметен. Правильнее считать, что они взаимно дополняют друг друга.





## 4.5. Ионная связь

*ИОННАЯ СВЯЗЬ* образуется между атомами, значительно различающимися по электроотрицательности, и основана на представлении о передаче электронов от одного атома к другому. Она является предельным случаем ковалентной связи и также может быть описана в рамках методов ВС и МО. Однако чаще это достаточно точно делают с помощью классических законов электростатики.

*Необходимо отметить, что идеальных ионных соединений не существует, поэтому правильнее говорить о частичном ионном характере связей.* На это указывают экспериментально определенные эффективные заряды атомов, входящих в состав молекул. Даже в хлориде натрия  $\delta(\text{Na}) = +0,8$ ,  $\delta(\text{Cl}) = -0,8$ . Лишь в парообразном состоянии обнаруживаются молекулы с почти 100 % ионной связью.

*ОСОБЕННОСТЯМИ ИОННОЙ СВЯЗИ*, в отличие от ковалентной, является *НЕНАСЫЩАЕМОСТЬ* и *НЕНАПРАВЛЕННОСТЬ*. Причина этого в том, что электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и действует на все другие ионы. Поэтому в кристаллах ионы, например, располагаются так, что данный ион окружен максимально возможным числом противоположно заряженных ионов. Взаимное расположение ионов определяется величиной их зарядов и размерами.

В молекуле с ионной связью каждый из ионов *ПОЛЯРИЗУЕТСЯ* под влиянием заряда другого иона. Вследствие этого возникает наведенный (индуцированный) диполь, направленный противоположно дипольному моменту молекулы, создаваемому ионами. Из-за поляризации ионов произойдет перераспределение электронной плотности и дипольный момент молекулы уменьшится (уменьшится ионный характер связи). *ПОЛЯРИЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ* ионов различна. Она определяется рядом факторов:

1. Зарядом и размером катиона. Поляризующая способность тем выше, чем больше его заряд и меньше размеры.
2. Зарядом и размером аниона. Поляризующая способность тем выше, чем больше заряд и размеры аниона.
3. Электронной конфигурацией катиона. Поляризующая способность ниже, если он имеет конфигурацию ближайшего благородного газа.

Из анализа перечисленных факторов следует, что катионами с наименьшей поляризующей способностью являются крупные катионы с малым зарядом и электронной конфигурацией благородного газа (крупные катионы щелочных металлов), а анионами с наименьшей поляризуемостью являются небольшие анионы с малым зарядом (ионы галогенидов).

**СТЕПЕНЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ** ионов в заметной степени сказывается на таких свойствах веществ как температура плавления, растворимость в полярных растворителях и др. Так, температура плавления ионных соединений значительно выше, чем у ковалентных. Вещества с более ионной связью лучше растворяются в воде.

#### 4.6. Валентность

Валентность – одно из важных понятий, используемых при изучении химии. Знание валентных отношений реагирующих атомов делает возможным управление процессом взаимодействия реагентов, позволяет проводить необходимые для химической технологии расчеты.

Мы уже говорили (раздел 1), что первоначально понятие валентности было введено для количественного описания способности атома одного элемента соединяться с атомами других элементов.

Это понятие определяется уровнем знаний о строении вещества. По мере изучения теории строения вещества оно непрерывно расширялось и изменялось.

В настоящее время под **валентностью химического элемента** обычно понимают его способность к образова-



*нию химических связей. Количественной мерой этой способности является суммарное число неспаренных электронов, неподделанных электронными парами и валентными орбиталей, участвующих в образовании химических связей.* Максимальная валентность реализуется при образовании химических связей путем использования всех имеющихся возможностей в атоме.

Нельзя отождествлять валентность со степенью окисления, даже если их абсолютные значения совпадают (например, для атома углерода в молекуле  $\text{CO}_2$ ). Напомним, что степень окисления – величина формальная и никакого отношения к химическому строению не имеет.

Развитие теории строения химических связей в настоящее время выявило новые факты, которые уже не укладываются в существующее понятие «валентность». Так, в ионных и некоторых других соединениях определение валентности вызывает затруднения. Например, в кристалле  $\text{NaCl}$  ион натрия окружен шестью (связан с шестью) ионами хлора и, следовательно, будет иметь валентность, равную шести. Однако ненасыщаемость ионной химической связи делает оценку валентности в значительной степени условной.

Таким образом, реальные валентные отношения простым числовым выражением охарактеризовать во многих случаях нельзя: необходимо полное описание всей совокупности взаимодействий между атомами, соседствующими в индивидуальном веществе (структуры, распределения электронной плотности, многоцентровых взаимодействий и т. д.).

## 5. Межмолекулярное взаимодействие

Известно, что даже электрически нейтральные молекулы, валентно-насыщенные в обычном понимании, могут дополнительно взаимодействовать друг с другом. Подтверждением наличия такого межмолекулярного взаимодействия является факт существования веществ в различных агрегатных состояниях.



Появление теории, объясняющей природу межмолекулярных взаимодействий, связано с проблемой нахождения уравнения состояния газов, т. е. математического соотношения, описывающего взаимосвязь между  $P$ ,  $T$  и  $V$  термодинамически равновесного газа. Это уравнение для одного моля химически индивидуального газа имеет вид

$$PV = RT,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $P$ ,  $V$ ,  $T$  – давление, объем и температура газа.

Однако сразу же было установлено, что ни один газ точно не описывается этим уравнением. С ростом давления наблюдаются отклонения, которые зависят от химического состава частиц реального газа. Причины этого явления были в общих чертах выяснены. Отклонения вызваны межмолекулярными взаимодействиями: силами притяжения и силами отталкивания между атомами или молекулами газа.

Уравнение состояния газов, учитывающее влияние этих сил, было предложено в 1873 году Я. Ван-дер-Ваальсом

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT.$$

В этом уравнении есть две эмпирические постоянные  $a$  и  $b$ , зависящие от химического состава частиц газа,  $a$  – учитывает влияние сил притяжения,  $b$  – сил отталкивания.

Сложились две теории, объясняющие природу межмолекулярных взаимодействий: химическая и физическая.

Сторонники химической теории считали, что между молекулами действуют химические силы, только более слабые. Противники полагали, что между валентно-насыщенными молекулами действуют физические силы. Это так называемые ван-дер-ваальсовы силы. В тридцатых годах прошлого столетия ван-дер-ваальсовы силы стали подразделять на дипольные, индукционные и дисперсионные. Однако уже в 1967 году стало ясно, что такое деление ошибочно и полученные уравнения, описывающие дипольные, индукционные

и дисперсионные взаимодействия, носят характер подгонки и не пригодны для описания межмолекулярных взаимодействий.

**СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ** межмолекулярных взаимодействий представляет собой синтез и дальнейшее развитие химической и физической теории. Имеющиеся в настоящее время данные показывают, что **межмолекулярные взаимодействия обусловлены электромагнитными полями атомных ядер и электронов, входящих в молекулы**. Вклад сил тяготения незначителен, так как массы отдельных молекул очень малы, и ими можно пренебречь.

Все существующие взаимодействия между атомами, молекулами и ионами можно подразделить на блискодействующие и дальнодействующие.

**БЛИЗКОДЕЙСТВУЮЩЕЕ** взаимодействие возникает при соприкосновении частиц. К нему относится **химическое взаимодействие** и **отталкивание**. Химическое взаимодействие бывает **сильным** (энергия связи 100–1000 кДж/моль) и **слабым** (энергия связи 1–10 кДж/моль).

**ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩЕЕ** взаимодействие (притяжение и отталкивание) подразделяется на взаимодействия, обусловленные свободными электрическими зарядами, и взаимодействия, в которых такие заряды не принимают участие.

Эта классификация, как и любая другая, является приближенной, тем не менее помогает понять рассматриваемый вопрос.

## 5.1. Блискодействующее взаимодействие

### 5.1.1. Сильные и слабые химические связи между атомами, ионами и молекулами

Мы уже знаем, что химические взаимодействия осуществляются между частицами, которые вступают в непосредственный контакт. **При образовании химической связи происходит перераспределение электронной плотности**



**взаимодействующих атомов.** Кроме того, **химическое взаимодействие определяется не только расстоянием между центрами атомов, но и их взаимным расположением** (такие взаимодействия называют **НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ**). Эти две особенности являются отличительными признаками химической связи и позволяют идентифицировать ее наличие при экспериментальных исследованиях.

Примеров образования сильной химической связи между атомами было рассмотрено уже достаточно. Сейчас приведем пример образования слабой химической связи.

Известно, что между атомами благородного газа аргона имеются слабые взаимодействия. Есть ли какие-либо различия между ними и химической связью? Имеющиеся данные, полученные при экспериментальном исследовании кристаллического, жидкого и парообразного аргона, убедительно показывают, что близкодействующее взаимодействие между атомами аргона сопровождается перераспределением электронной плотности и зависит не только от расстояния между атомами, но и от их взаимного расположения. Из этого следует, что **взаимодействия между атомами аргона имеют все качественные особенности, которые присущи химическим взаимодействиям.** От обычных химических связей, таких, например, которые существуют между атомами водорода в молекулах  $H_2$ , химические связи между атомами аргона отличаются лишь меньшей энергией.

При взаимодействии иона с окружающими его частицами (атомами, молекулами, ионами) кроме химических сил имеют место еще и электростатические силы. Как и в случае электрически нейтральных атомов, химические взаимодействия ионов с другими частицами бывают сильными и слабыми.

Электростатические взаимодействия вызваны электрическим зарядом иона. Они распространяются на всю массу вещества, окружающего ион.

При растворении веществ, являющихся электролитами, также имеет место взаимодействие ионов электролита с рас-





творителем. Причем, в разбавленных растворах на первый план часто выступают электростатические взаимодействия. В концентрированных растворах обычно увеличивается влияние химических взаимодействий.

При взаимодействии находящихся рядом молекул главную роль играют те их части, которые вступают в непосредственный контакт. (Напомним, что молекула представляет собой систему, состоящую из атомных ядер и электронов и существующую как единое целое). При этом образуются сильные и слабые химические связи. Возникают сложные ассоциаты (частицы, состоящие из одинаковых атомов или молекул) или комплексы (частицы, состоящие из разнородных атомов или молекул).

Химическая связь между частицами может осуществляться и с помощью более специфичных взаимодействий. К ним относятся водородная и металлическая связи.

### 5.1.2. Водородная связь

Водород, имеющий сильную химическую связь с любым атомом  $X$ , может образовывать вторую химическую связь с другим атомом или группой атомов  $Y$ . Часто (Не всегда!) вторая связь значительно слабее первой. Чтобы их различить, слабую связь называют *ВОДОРОДНОЙ*. Ее обозначают тремя полужирными точками на средней линии между символами элементов:



Бывают случаи, когда обе связи различаются мало или даже одинаковы как в ионе  $(FHF)^-$ .

Водородная связь подобно другим химическим связям образуется только при непосредственном контакте молекул. Она локализована в пространстве, но не так жестко, как в случае сильной химической связи. Причем, следует обратить внимание на то, что в качестве  $X$  может быть любой атом, образующий с водородом обычную химическую связь. Атомами  $Y$  тоже могут быть любые атомы, даже атомы благо-

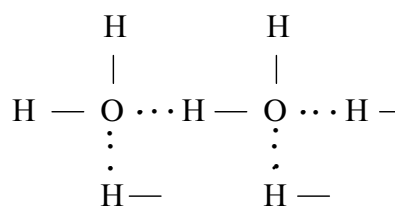
родных газов. Например,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$  образуют водородные связи с аргоном и ксеноном.

Возникновение водородной связи обусловлено тем, что атом водорода, связанный с другим атомом полярной ковалентной связью, превращается в частицу, которая, с одной стороны, фактически не имеет электронов и поэтому способна, в отличие от остальных катионов, внедряться в электронные оболочки других частиц; с другой стороны, обладает ничтожно малым размером. При этом происходит частичный перенос электронной плотности от атома  $\text{Y}$  (донор) к молекуле  $\text{H-X}$  (акцептор). Орбиталь атома водорода, частично свободная в связи со смещением электронной плотности к атому  $\text{X}$ , принимает электронную пару атома  $\text{Y}$ .

Определенный вклад в образование водородной связи вносит и электростатическое взаимодействие между атомом водорода в молекуле  $\text{X-H}$  и атомом  $\text{Y}$ .

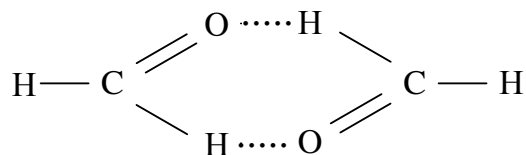
Различают *СИЛЬНЫЕ* и *СЛАБЫЕ* водородные связи. К сильным (10–20 кДж/моль и более) относят связи  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  в спиртах и карбоновых кислотах, связи  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O-H}\cdots\text{N}$  в молекулах белков и другие. Слабые водородные связи имеют энергию связи менее 10 кДж/моль. Таковы, например, связи  $\text{Cl-H}\cdots\text{Ar}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{C}$  и т. д. Способность молекул образовывать те или иные водородные связи зависит не только от их химического состава, но и от их конфигурации.

Если водородная связь осуществляется между двумя молекулами, ее называют *МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ*. Например, в кристаллах льда атом кислорода образует по две водородные связи, что определяет тетраэдрическое окружение каждого атома кислорода:

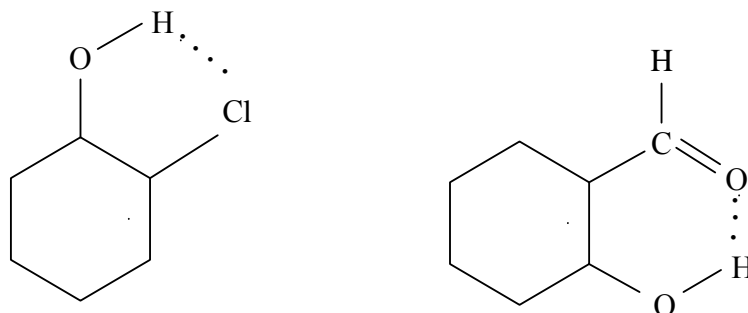


Эта межмолекулярная связь обуславливает образование пространственной структуры большого числа частиц.

В растворе муравьиной кислоты, благодаря таким же связям, ее молекулы образуют димеры:



В некоторых случаях водородная связь может осуществляться между разными частями одной молекулы. При этом ее называют *ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ*. Примером таких молекул могут служить молекулы орто-хлорфенола и салицилового альдегида:



Водородная связь существенно влияет на свойства веществ. Так, при ее наличии повышаются температура кипения, теплоты испарения и плавления, молекулы веществ в жидком состоянии становятся ассоциированными. Структура и свойства многих органических веществ определяются образованием этой связи. Так, молекулы протеинов сохраняют свою спиральную форму из-за водородных связей. Они же удерживают вместе двойные спирали в ДНК.

### 5.1.3. Металлическая связь

Особенностью металлического состояния веществ является высокое значение электропроводности и теплопроводности. С точки зрения теории строения атома эти свойства проявляют элементы, обладающие небольшим числом ва-

лентных электронов и большим числом незаполненных орбиталей на внешнем электронном слое.

В типичной кристаллической решетке металла каждый атом окружен двенадцатью или четырнадцатью соседними атомами.

Таким образом, валентные электроны одного атома (их мало) участвуют в образовании химической связи с большим числом других атомов (12 или 14), каждый из которых, в свою очередь, входит в состав соседней группы с этим же числом атомов. В данных условиях валентные электроны одновременно находятся на всех доступных орбиталях соседних атомов, обеспечивая связь между ними, т. е. они нелокализованы. Такую нелокализованную химическую связь в металлических кристаллах называют *МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ*.

Объяснить металлическую связь можно на основе метода молекулярных орбиталей. Если, например, взаимодействуют два атома металла, то происходит перекрывание внешних электронных орбиталей этих атомов (по аналогии с образованием химической связи в молекулах). При этом образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая. Происходит расщепление каждого энергетического уровня на два. В случае взаимодействия четырех атомов расщепление происходит на четыре уровня. При одновременном взаимодействии  $N$  микрочастиц образуется  $N$  молекулярных орбиталей. Величина  $N$  в кристаллах металлов может достигать огромных значений, сравнимых с числом Авогадро ( $10^{23}$ ). Полученные молекулярные орбитали близки по энергии и образуют непрерывную последовательность (рис. 2.18).

Таким образом, если атомы удалены друг от друга на бесконечно большое расстояние, то их уровни представляют собой энергетические уровни отдельных атомов. При сближении атомов их орбитали взаимодействуют, каждый энергетический уровень расщепляется в полосу, ширина которой возрастает по мере сближения атомов. В конечном итоге полосы перекрываются, образуя энергетические зоны. Каждая орбиталь в зоне охватывает весь кристалл по всем его трем

измерениям. Заполнение электронами этих орбиталей происходит в соответствии с положениями квантовой механики.

Зона, включающая в себя уровни, занятые валентными электронами, называется *ВАЛЕНТНОЙ*, зона, находящаяся выше и содержащая свободные уровни – зоной *ПРОВОДИМОСТИ*. Между ними может находиться *ЗАПРЕЩЕННАЯ* зона, в которой разрешенные энергетические уровни отсутствуют (рис. 2.19.).

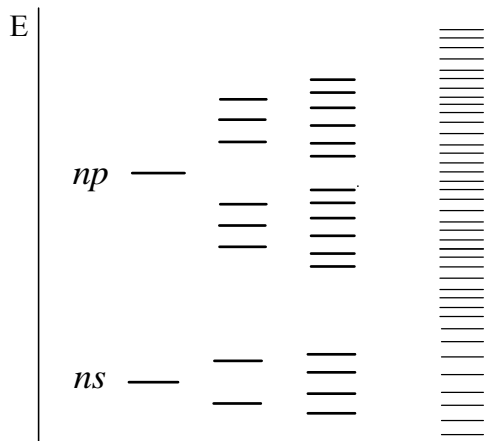


Рис. 2.18. Расщепление энергетических уровней электронов при последовательном присоединении атомов

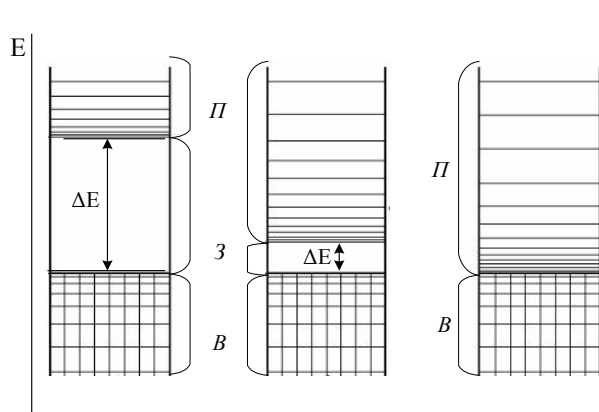


Рис. 2.19. Относительные размеры энергетических зон электронов: валентной (В), запрещенной (З) и проводимости (П) – для кристаллов диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в)

Если ширина запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) составляет больше 3 эВ, то это вещество *ДИЭЛЕКТРИК*, если  $\Delta E = 0,1-3$  эВ – *ПОЛУПРОВОДНИК*. Если же валентная зона и зона проводимости перекрываются, вещество будет обладать свойствами *ПРОВОДНИКОВ*.

При действии внешнего электрического поля на проводники происходит некоторое изменение энергий орбиталей в зоне проводимости (повышение энергии одних и понижение энергии других). Это, в свою очередь, приводит к направленному переносу электронов на энергетически более выгодные

орбитали, вызывая *ЭЛЕКТРОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ* кристалла.

Взаимодействие внешнего электрического поля и полупроводника приводит к тому, что часть его электронов, получив достаточное количество энергии, может перейти из полностью заполненной валентной зоны в зону проводимости и участвовать в переносе электричества. При этом в валентной зоне появится эквивалентное число так называемых *ДЫРОК* (вакантных мест), имеющих положительный заряд. Они также могут участвовать в переносе тока. Поэтому полупроводники имеют *ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ*.

#### **5.1.4. Близкодействующее отталкивание между атомами и молекулами**

*БЛИЗКОДЕЙСТВУЮЩЕЕ ОТТАЛКИВАНИЕ* всегда возникает при соприкосновении атомов или молекул. Оно – основная причина того, что твердые тела и жидкости занимают определенный объем и сопротивляются сжатию. Близкодействующее отталкивание вызвано, в основном, ростом кинетической энергии электронов при сближении нейтральных частиц и объясняется принципом неопределенности Гейзенберга. С его помощью можно показать, что при расстоянии между атомами, стремящимся к нулю, кинетическая энергия электронов, принадлежащих этим частицам, стремится к бесконечности. Ее рост перекрывает влияние потенциальной энергии взаимодействия электронов и атомных ядер, имеющей при этих расстояниях между атомами отрицательное значение. В итоге полная энергия взаимодействия атомов при малых межъядерных расстояниях положительна и резко растет с уменьшением этого расстояния, что и приводит к отталкиванию частиц друг от друга.

Кинетическую энергию атомных ядер можно не принимать во внимание потому, что она очень мала по сравнению с кинетической энергией движения электронов.





И последнее. В учебниках можно встретить утверждение о том, что близкодействующее отталкивание является результатом кулоновского взаимодействия электронов сближающихся атомов. Из вышеизложенного видно, что это не так.

## **5.2. Дальнодействующее взаимодействие**

### **5.2.1. Взаимодействие частиц, обусловленное свободными электрическими зарядами**

Электростатическое взаимодействие между ионами, вызванное их электрическими зарядами, определяется законом Кулона. Оно распространяется на всю массу вещества. Ионы можно рассматривать как недеформированные заряженные шары. Тогда энергия взаимодействия между двумя ионами, находящимися на больших расстояниях равна:

$$E = -\frac{q_1 \cdot q_2}{r^2},$$

где  $q_1$  и  $q_2$  – заряды ионов;  $r$  – расстояние между ионами.

Если два иона заряжены разноименно, то на больших расстояниях они притягиваются и, наоборот, отталкиваются, если заряжены одноименно.

### **5.2.2. Дальнодействующее взаимодействие атомов и молекул**

Методов, позволяющих измерить энергию взаимодействия между молекулами, находящимися в вакууме и удаленными друг от друга на расстояние, значительно превышающее равновесное, в настоящее время нет. Опыт, тем не менее показывает, что взаимодействие между атомами или молекулами в жидкостях и кристаллах несколько отличается от того, которое наблюдается в разряженных газах.

Предполагается, что взаимодействие между частицами

может быть описано с помощью эмпирических функций  $E = f(r)$ , например, так:

$$E(r) = -ar^{-m} + br^{-n},$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $n$ ,  $m$  – эмпирические постоянные.

Выражение  $ar^{-m}$  характеризует энергию притяжения, а  $br^{-n}$  – энергию отталкивания атомов или молекул.

Заканчивая рассмотрение межмолекулярных взаимодействий, отметим, что мы не коснулись коллективных реактивных взаимодействий полярных молекул с окружающей средой.

## 6. Конденсированное состояние вещества

До сих пор речь шла, в основном, об изолированных атомах и молекулах, большинство из которых при обычных условиях индивидуально не существует. Гораздо чаще имеют дело с их устойчивыми совокупностями – химическими веществами. В химических реакциях обычно участвуют вещества, находящиеся в газообразном, жидком или твердом агрегатных состояниях.

Состояние вещества, условия перехода из одного состояния в другое определяются величиной и природой сил, действующих между его частицами, а также характером движения самих частиц. Чем выше энергия межмолекулярного взаимодействия в веществе, тем большая энергия должна быть затрачена на удаление частиц друг от друга, на разрыв связей между ними, тем выше температуры плавления и кипения. При этом надо иметь в виду, что переход из одного агрегатного состояния в другое может сопровождаться изменением типа связи.

Вещества, находящиеся в жидком или твердом состоянии, называют **КОНДЕНСИРОВАННЫМИ**.

Прежде чем приступить к рассмотрению таких веществ, охарактеризуем **ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ**. Ему соответствуют большие расстояния между частицами по сравне-

нию с их размерами. Поэтому взаимодействия между частицами газа практически отсутствуют, проявляясь только при столкновении частиц. Чем чаще происходят столкновения, то есть, чем больше давление газа, тем больше межмолекулярное взаимодействие и тем сильнее различается поведение газов. Различие определяется природой частиц газа. В газообразном состоянии вещества заполняют весь объем сосуда, в котором находятся, и принимают его форму.

Поведение газов описывается законами газового состояния, известными из курса физики. Они достаточно точны для предельного состояния газов, когда их давление стремится к нулю (межмолекулярные силы практически отсутствуют). Для описания реальных газов необходимо учитывать имеющиеся взаимодействия между частицами газа. Это впервые было сделано Ван-дер-Ваальсом в его уравнении состояния газа. С ним мы уже познакомились в подразделе 5.

При нагревании разреженных газов до температур порядка нескольких тысяч градусов атомы или молекулы распадаются на свободные электроны и положительно заряженные ионы. При этом газ переходит в специфическое состояние с электронно-ионной проводимостью, называемое *ПЛАЗМЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ*. Кинетическая и потенциальная энергия частиц в этом состоянии значительно превышает аналогичные параметры газообразных молекул.

## 6.1. Жидкое состояние вещества

Особенность жидкого состояния вещества в том, что оно является промежуточным между газообразным и твердым состояниями. Жидкости, отличаясь друг от друга по строению и природе межмолекулярного взаимодействия, имеют некоторые общие черты. Переход из газообразного состояния в жидкое сопровождается уменьшением кинетической энергии поступательного движения частиц. Это обуславливает возрастание сил притяжения между частицами, в результате чего образуются относительно прочно связанные их ассоциаты.



Таким образом, каждая частица оказывается окруженной одинаковым числом ближайших соседних частиц. В таком случае говорят, что в жидкости имеется *БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК*. Однако размеры этих ассоциатов, как правило, невелики, и они могут достаточно свободно перемещаться один относительно другого. Это свойство жидкости называется *ТЕКУЧЕСТЬЮ*. Степень текучести зависит от интенсивности теплового колебания частиц и от характера связи между ними.

Количественной характеристикой текучести жидкости служит *ВЯЗКОСТЬ* жидкости.

Возможность смещения частиц друг относительно друга и прочность связей между частицами, с одной стороны, определяют наличие объема у жидкости, как и у твердых тел, а с другой – отсутствие определенной формы. Доля свободного объема в жидкости невелика, частицы расположены компактно. Это обеспечивает высокую плотность и малую сжимаемость.

Физические свойства жидкостей не зависят от направления измерения. Такая особенность называется *ИЗОТРОПНОСТЬЮ*, а вещества, ею обладающие – изотропными.

При изменении температуры структура жидкости может изменяться по-разному. Многие жидкости при понижении температуры кристаллизуются. При этом происходит перестройка структуры с установлением *ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА*.

Есть вещества, которые в жидком состоянии обладают *АНИЗОТРОПНОСТЬЮ* (зависимостью физических свойств от направления измерения). Такие вещества называют *ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ*. Особенностью структуры жидких кристаллов является, то что образующие их частицы, свободно перемещаясь друг относительно друга, сохраняют свою ориентацию в пространстве. Их структура и, следовательно, свойства легко изменяются при нагревании, воздействии различных полей и т. д. Таким образом, можно управлять физическими свойствами жидких кристаллов с помощью слабых внешних воздействий. Жидкие кристаллы широко применя-

ются в современной технике (электронные часы, экраны дисплеев, индикаторы, устройства записи и хранения информации).

## 6.2. Твердое состояние вещества

Понижение температуры жидкости приводит к переходу ее в твердое состояние. Характерной особенностью этого состояния вещества является постоянство его формы.

Если частицы вещества не слишком большого размера, то, как правило, в момент затвердевания они успевают принять оптимальную ориентацию относительно своих ближайших соседей, обеспечивающую минимальную энергию всей системы. При этом возникает периодическая структура – *КРИСТАЛЛ*. В кристаллических телах в отличие от жидкостей реализуется дальний порядок.

В некоторых случаях, чаще всего при охлаждении жидкости, состоящей из полимерных молекул, переходу в твердое состояние предшествует столь сильное увеличение вязкости, что затвердевание происходит постепенно, без упорядочения структуры. Такие застывшие жидкости называют *АМОРФНЫМИ* твердыми телами.

### 6.2.1. Кристаллическое состояние твердого вещества

Для твердых тел наиболее распространенным является кристаллическое состояние. Частицы кристаллического вещества прочно связаны друг с другом и закономерно располагаются в пространстве, образуя пространственную решетку, состоящую из *ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК*.

Для каждого кристалла характерна *АНИЗОТРОПНОСТЬ* и резко выраженная температура перехода в жидкое состояние.

Кристаллы характеризуются *ВНЕШНЕЙ СИММЕТРИЕЙ* в расположении частиц, которая выражается наличием трех элементов симметрии – центра, оси и плоскости симметрии. *ЦЕНТР СИММЕТРИИ* – точка, делящая пополам все соеди-

нительные между внешними поверхностями кристалла прямые линии, проведенные через нее по любому направлению. *ПЛОСКОСТЬ СИММЕТРИИ* делит кристалл на две части, относящиеся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению.

*ОСЬ СИММЕТРИИ* – это такая линия, при повороте вокруг которой на определенный угол, получается полное совпадение нового положения с прежним.

Чем больше элементов симметрии, тем выше внешняя симметрия кристаллов. Идеально симметричной фигурой является шар.

В настоящее время все многообразие кристаллических форм по сочетанию элементов симметрии сводится к шести типам (системам): правильная (кубическая), гексагональная, тетрагональная, ромбическая, моноклиническая и триклиническая.

Природа и тип связи между частицами в кристалле служат основой для классификации кристаллических решеток на ионные, атомные, молекулярные и металлические (рис. 2.20).

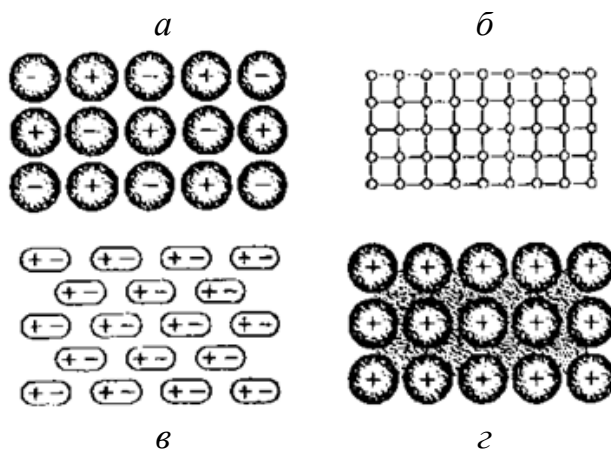


Рис. 2.20. Основные типы кристаллических решеток:

а – ионная; б – атомная;  
в – молекулярная; з – металлическая

*ИОННАЯ РЕШЕТКА* образуется атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности. Она характерна для



соединений щелочных и щелочно-земельных металлов с галогенами.

В такой решетке каждый ион (точнее поляризованный атом) окружен определенным числом его противоположных ионов. Так, в кристаллической решетке NaCl каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия и каждый ион натрия – шестью ионами хлора. Такой кристалл можно рассматривать в целом как гигантскую молекулу, а обычное понятие молекулы здесь утрачивает свой смысл. Вещества с таким типом кристаллов характеризуются высокими температурами плавления, малой летучестью и значительной энергией кристаллической решетки. Для них не характерна электронная проводимость. Эти свойства сближают их с атомными кристаллами.

*АТОМНАЯ РЕШЕТКА* состоит из нейтральных атомов, связанных между собой ковалентной связью. Примером веществ, имеющих такие решетки, являются алмаз и графит, а также вещества, состоящие из двух элементов, близких по своей электроотрицательности. Для таких кристаллов понятие молекулы тоже может быть распространено на весь кристалл. В отличие от предыдущего вида кристаллов здесь имеет место насыщение валентностей и ориентировка связей в строго определенных направлениях. Последнее приводит обычно к менее плотному расположению частиц. Однако ковалентная связь является весьма прочной и для разрыва ее требуется затратить значительное количество энергии. Поэтому такие кристаллы обладают обычно высокой твердостью, очень высокими температурами плавления и малой летучестью. Многие из них неспособны переходить в жидкое и парообразное состояние, так как они разлагаются при высоких температурах.

*МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕШЕТКА* построена из молекул ( $I_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$  и т. д.), связанных друг с другом межмолекулярными связями. Небольшая, как правило, энергия межмолекулярных связей определяет свойства вещества, имеющих такую структуру. Их характеризует низкая энергия кристаллической решетки и связанные с этим малая механическая



прочность, низкие температуры плавления и высокая летучесть. Такие вещества не проводят электрический ток и обладают небольшой теплопроводностью.

*МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ* образуют металлы. В узлах таких решеток находятся ионы металлов, а валентные электроны делокализованы по всему кристаллу. Такие кристаллы также можно рассматривать как одну огромную молекулу с единой системой многоцентровых молекулярных орбиталей. Электроны находятся на связывающих орбиталях системы, а разрыхляющие орбитали образуют зону проводимости. Так как энергия связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей близка, электроны легко переходят в зону проводимости и перемещаются в пределах кристалла, образуя как бы электронный газ. С этим связаны высокие теплопроводность и электропроводность металлов.

Для многих веществ в кристаллическом состоянии характерен *ПОЛИФОРМИЗМ*, т. е. способность одного вещества существовать в виде нескольких кристаллических структур с различными свойствами. Полиформизм простых веществ называют *АЛЛОТРОПИЕЙ*. Так, общеизвестны полиморфные модификации углерода (алмаз и графит), железа, вольфрама, хлорида аммония и др.

Если два различных вещества имеют одинаковую кристаллическую структуру, похожую химическую формулу и не очень сильно различаются по размеру составляющих их частиц, то они могут образовывать смешанные кристаллы. Такие вещества называют *ИЗОМОРФНЫМИ*, а их способность образовывать смешанные кристаллы – *ИЗОМОРФИЗМОМ*.

### 6.2.2. Аморфное состояние твердого вещества

*АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ* твердого вещества характеризуется двумя особенностями. Во-первых, свойства таких веществ при обычных условиях не зависят от выбранного направления, т. е. они обладают изотропностью. Во-вторых,



при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. При этом точное значение температуры плавления отсутствует.

Общим для кристаллического и аморфного состояний вещества является отсутствие поступательного перемещения частиц и сохранение только их колебательного движения около положения равновесия. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной решетки у кристаллов и в отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ.

Аморфное состояние вещества, по сравнению с кристаллическим, характеризуется избыточным запасом внутренней энергии и всегда менее устойчиво. В связи с этим самопроизвольно осуществляется переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Твердые вещества в аморфном состоянии получают обычно при быстром охлаждении расплавов кристаллических веществ. Типичными примерами аморфных тел могут служить стекла, образующиеся при охлаждении расплавов  $\text{SiO}_2$  и других силикатов. В природе в аморфном состоянии встречаются янтарь, природные битумы, смолы и др.

Закончив изучение раздела «Строение вещества», Вы должны **знать ответы на следующие вопросы:**

1. Атомные частицы. Состав атомных ядер.
2. Атомные спектры. Квантовый характер энергетических изменений. Корпускулярно-волновые свойства микрочастиц. Уравнения Планка и Луи де Бройля.
3. Понятие о квантовой механике. Уравнение Шрёдингера. Принцип неопределенности Гейзенберга.
4. Понятие об электронной орбитали. Квантовые числа. Атомные орбитали. Электронные формулы.

5. Периодическая система Д. И. Менделеева и электронное строение атомных частиц. Периодически и не периодически изменяющиеся свойства элементов.
6. Молекулярные частицы. Квантово-механическое рассмотрение химической связи. Количественные характеристики химической связи.
7. Метод валентных связей (МВС). Гибридизация атомных орбиталей. Применение МВС для описания строения молекул.
8. Метод Гиллеспи. Определение геометрического строения молекулярных частиц.
9. Метод молекулярных орбиталей (ММО). Применение ММО для описания строения молекулярных частиц.
10. Локализованная и нелокализованная связь. Эффективные заряды и степени окисления атомов в молекулах. Валентность.
11. Межмолекулярное взаимодействие. Сильные и слабые химические связи между атомами, ионами и молекулами. Близкодействующее отталкивание.
12. Водородная связь, металлическая связь.
13. Конденсированное состояние вещества. Жидкое состояние. Твёрдое состояние вещества (кристаллическое и аморфное).

**Должны уметь:**

1. Рассчитывать количество подуровней, орбиталей и электронов на данном уровне, используя квантовые числа.
2. Строить электронные и электронно-графические формулы элементов, зная их порядковые номера в таблице Д. И. Менделеева.
3. Определять валентные возможности атомов в основном и возбужденном состоянии.



4. Предсказывать геометрическую конфигурацию молекулярных частиц, используя метод валентных орбиталей и метод Гиллеспи.
5. Применять метод молекулярных орбиталей для описания строения двухатомных молекулярных частиц, образованных атомами элементов первого и второго периодов, оценить их прочность и магнитные свойства.
6. Сопоставлять полярность различных химических связей.



### РАЗДЕЛ 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Изучение закономерностей протекания химических процессов во времени позволяет получать сведения о механизме этих процессов, определять реализуемость той или иной реакции в лабораторных или производственных условиях, решать вопросы о производительности заводского оборудования и, соответственно, о количестве выпускаемой продукции. Информация об этих закономерностях может быть получена при совместном изучении реакций методами химической термодинамики и химической кинетики на основе знания теории строения вещества.

Используя законы химической термодинамики, можно предсказать, возможна ли данная реакция при данных условиях или нет, и каким тепловым эффектом она будет сопровождаться. Данные об энергетических эффектах реакций используются для определения межатомных и межмолекулярных связей, для выяснения строения и реакционной способности соединений.

Химическая кинетика, как и термодинамика, является теоретической базой химической технологии. Поэтому состояние науки в области кинетики и катализа в значительной степени определяют технический уровень производства в промышленности. Для разработки высокоэффективных реакторов и процессов необходимо знать зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и других факторов (температуры, давления, катализатора и т. д.). Решение этих задач осуществляется на базе законов химической кинетики.



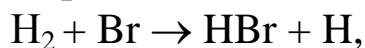
## 1. Общая характеристика химических процессов

### 1.1. Химический процесс. Элементарный акт химического превращения

Суть любого химического процесса (реакции) заключается в том, что некоторые химические соединения (исходные вещества, *РЕАГЕНТЫ*) превращаются в другие химические соединения (*ПРОДУКТЫ*). Реагенты и продукты реакции называют *КОМПОНЕНТАМИ* химического процесса.

Необходимым условием химического взаимодействия частиц является их столкновение. В момент столкновения электроны одной частицы попадают в радиус действия ядер и электронов другой частицы. В результате этого происходит перераспределение электронной плотности взаимодействующих атомов.

Химическая реакция складывается из большого числа *ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ* химического превращения. Каждый такой акт можно рассматривать независимо от остальных элементарных актов, происходящих в системе. Участниками элементарного акта в газовой фазе будут, как правило, частицы, претерпевающие химическое превращение. В растворе помимо частиц, претерпевающих химическое превращение, в элементарном акте участвуют частицы растворителя. Например, при взаимодействии брома и водорода, находящихся в газообразном состоянии, каждую встречу атома брома с молекулой водорода



приводящую к превращению их в молекулу, можно считать элементарным актом химического процесса. Совокупность таких одинаковых по химической природе актов является *ЭЛЕМЕНТАРНОЙ РЕАКЦИЕЙ*.

Если все химические акты процесса идентичны или отличаются только направлением превращения, то говорят, что *РЕАКЦИЯ ПРОСТАЯ*.



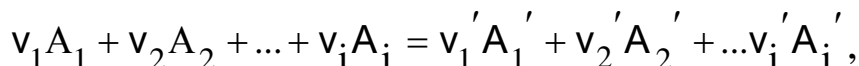
В противоположность этому, реакцию, отдельные акты которой имеют различную химическую природу, называют *СЛОЖНОЙ*. Сложная реакция состоит из простых, называемых в этом случае *СТАДИЯМИ* сложной реакции. Если стадия обратима, то в ней совмещаются две элементарные реакции – прямая и обратная.

Совокупность стадий, из которых складывается сложная химическая реакция, называют ее *МЕХАНИЗМОМ*.

## 1.2. Стехиометрическое уравнение химического процесса

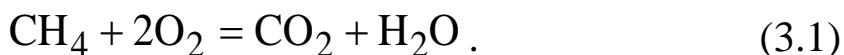
Химический процесс может быть записан в виде одного или нескольких *СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ*. Если реакция сложная, то общее стехиометрическое уравнение чаще всего показывает лишь количественное соотношение реагирующих веществ (является алгебраической суммой уравнений элементарных стадий) и ничего не говорит о механизме процесса. В отличие от этого, стехиометрическое уравнение элементарной реакции одновременно дает информацию о механизме процесса и количественных соотношениях компонентов.

В простейших случаях химический процесс может быть записан в виде одного стехиометрического уравнения:



где  $A_i$  – символы реагентов;  $A'_i$  – символы продуктов;  $\nu$  и  $\nu'$  – стехиометрические коэффициенты.

Например, взаимодействие метана с кислородом может быть представлено стехиометрическим уравнением:



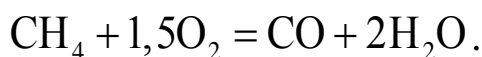
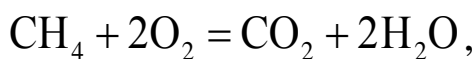
*КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКОЙ* химического процесса на любой его стадии может служить изменение числа молей одного из компонентов:

$$\Delta n_i = n_i - n_{i0},$$



где  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента в рассматриваемый момент;  $n_{i0}$  – число молей этого же компонента в начале превращения.

Необходимо обратить внимание на то, что не любой химический процесс может быть описан с помощью одного стехиометрического уравнения, и поэтому не для любого химического процесса существует простая связь между изменениями чисел молей различных компонентов. Например, химический процесс неполного сгорания метана уже не может быть описан одним уравнением. Для этого необходимо два независимых уравнения:



Соотношения между количествами образующихся  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , а, следовательно, и соотношения между изменениями чисел молей других компонентов могут изменяться по мере протекания процесса и изменения условий.

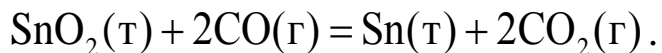
### 1.3. Гомогенные и гетерогенные химические реакции

*ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ* называют реакцию, протекающую в одной фазе. Например, рассмотренная ранее реакция (3.1) протекает в газовой фазе и является гомогенной. Полезно обратить внимание на то, что компоненты гомогенной реакции могут образовывать гетерогенную систему. Например, пропуская газообразный аммиак через раствор серной кислоты, можно получить сульфат аммония по реакции

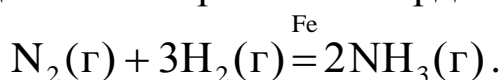


Исходная система (аммиак и раствор серной кислоты) гетерогенна, но реакция гомогенна. Она проходит в жидкой фазе за счет растворяющегося в кислоте аммиака.

*ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ* называют реакцию, происходящую на границе раздела фаз. Например, оксид олова (IV) реагирует с монооксидом углерода по уравнению



Реакция происходит на границе между твердым  $\text{SnO}_2$  и газообразным CO. Для того, чтобы реакция была гетерогенной, не обязательно, чтобы компоненты образовывали гетерогенную систему. Примером этого может служить реакция между азотом и водородом на поверхности твердого катализатора:



В этом случае все компоненты (исходные и конечные) образуют гомогенную систему.

## 2. Энергетика химических процессов

В результате любого химического процесса происходит разрушение одних и возникновение других химических связей. При этом выделяется или поглощается энергия. Энергетические эффекты, а также вопросы, связанные с определением возможности и глубины протекания химических реакций, рассматриваются в разделе химии – *ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ*. (*ТЕРМОДИНАМИКА* – наука о законах взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии от одних тел к другим в форме теплоты и работы).

Знание законов химической термодинамики позволяет, не прибегая к опыту, решать следующие задачи, часто встречающиеся в производственной, проектной и научно-исследовательской работе:

1. Определять условия, при которых данный химический процесс становится возможным.
2. Устанавливать условия, при которых получаемое вещество устойчиво.

3. Выявлять пути замедления или полного прекращения побочных реакций.

4. Определять тепловой эффект, сопровождающий данный процесс.

5. Выбирать условия оптимального режима процесса (температуру, давление, концентрацию и др.).

## 2.1. Основные понятия и определения термодинамики

При рассмотрении материальных объектов с точки зрения термодинамики, их мысленно или реально изолируют от *ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ*. Совокупность тел (веществ) или одно тело, выделенные в пространстве, образуют *СИСТЕМУ*. Совокупность тел, которые могут обмениваться между собой энергией и (или) веществом, называют *ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ*. Необходимым признаком такой системы является большое число составляющих ее частиц, настолько большое, что законы статистики для нее выполняются с достаточной точностью. Термодинамическая система является *ОТКРЫТОЙ*, если она может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией. *ЗАКРЫТЫЕ* системы могут обмениваться с окружающей средой только энергией. Термодинамическая система называется *ИЗОЛИРОВАННОЙ*, если нет обмена ни веществом, ни энергией. *В дальнейшем будут рассматриваться, в основном, закрытые системы, т. к. большинство химических процессов протекает именно в таких системах.*

*СОСТОЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ* характеризуется совокупностью некоторых опытных величин – *ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ* (химический состав, концентрация, давление, объем, температура и т. д.). Различают два типа параметров состояния: экстенсивные и интенсивные. *ЭКСТЕНСИВНЫЕ* параметры пропорциональны количеству вещества в системе (объем, масса и т. д.). *ИНТЕНСИВНЫЕ* параметры не зависят от количества вещества (температура, давление и т. д.).



Аналитически состояние термодинамической системы можно выразить через термодинамические параметры в виде *УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ*. Конкретный вид такого уравнения определяется агрегатным состоянием вещества, его свойствами. Уравнения состояния известны только для некоторых простых объектов.

Важное значение имеет понятие «*ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ*». Это такое состояние системы, при котором ее параметры не изменяются во времени и отсутствуют потоки массы вещества и энергии.

Всякое изменение хотя бы одного из параметров состояния системы называется *ПРОЦЕССОМ*. Различают равновесные, обратимые и необратимые процессы. *РАВНОВЕСНЫМ* называют процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний. *ОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕСС* – это равновесный процесс, который можно провести в прямом и обратном направлениях так, что в окружающей среде не остается никаких изменений в форме работы или теплоты. К *НЕОБРАТИМЫМ ПРОЦЕССАМ* относят процессы, проведение которых связано с передачей системой окружающей среде (или наоборот) энергии в форме теплоты, работы и др. *САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС* – это процесс, который может осуществляться в системе без воздействия со стороны окружающей среды. В результате такого процесса может передаваться окружающей среде теплота или совершаться работа. Поэтому он является необратимым.

*ХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА* является частным случаем термодинамической системы. Она может быть однофазной и многофазной. Уточним ранее уже использованное понятие «фаза». *ФАЗОЙ* называют совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковым составом и термодинамическими свойствами (параметрами) и отделенных от других частей поверхностью раздела.



## 2.2. Внутренняя энергия

Каждая система обладает определенным запасом энергии. В общем случае *ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ* системы ( $E$ ) складывается из кинетической энергии движущейся системы ( $E_k$ ), потенциальной энергии ( $E_n$ ), обусловленной взаимодействием системы с силовыми полями (гравитационным, электромагнитным и т. д.) и внутренней энергии ( $U$ ). При термодинамическом рассмотрении химических процессов обычно речь идет о системах, находящихся в относительном покое ( $E_k = 0$ ), при этом пренебрегают действием на них силовых полей ( $E_n = 0$ ). Тогда полная энергия термодинамической системы приблизительно равна ее внутренней энергии.

*ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ* системы складывается из энергий, образующих ее частей (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.). Она представляет собой сумму кинетической энергии движения указанных частиц, потенциальной энергии их взаимодействий между собой и собственной энергии, отвечающей массе покоя частиц. Внутренняя энергия не включает в себя кинетическую энергию системы в целом и ее потенциальную энергию во внешних силовых полях.

Величина внутренней энергии зависит только от параметров состояния и не определяется процессами, которые предшествовали этому состоянию. Иными словами, внутренняя энергия является *ФУНКЦИЕЙ СОСТОЯНИЯ*.

В связи с тем, что точное строение материи неизвестно, количественно учесть все виды взаимодействия всех частиц невозможно. Следовательно, абсолютное значение внутренней энергии не может быть определено. Измерению поддается только изменение внутренней энергии системы

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где  $U_1$  и  $U_2$  – внутренняя энергия исходного и конечного состояний системы. Это изменение внутренней энергии не зависит от характера процесса, а определяется лишь начальным

и конечным состоянием системы. Величина  $\Delta U$  считается положительной, если в процессе перехода из одного состояния в другое внутренняя энергия системы возрастает.

### 2.3. Первый закон термодинамики. Энтальпия

На основании многовекового опыта человечества сформулирован **ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ**. В соответствии с ним *энергия не создается из ничего и не может превратиться в ничто. Если в течение процесса исчезнет энергия определенного вида, то вместо нее появляется эквивалентное количество энергии другого вида.*

Согласно этому закону количество тепла ( $Q$ ), поступающее в закрытую систему, расходуется на изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) и совершение ею работы над окружающей средой ( $A$ ). Эта формулировка отражает суть **ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ**, являющегося частным случаем закона сохранения энергии. Аналитическим выражением этого закона является уравнение

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.2)$$

Количество тепла и работа, входящие в уравнение (3.2), не являются функциями состояния в отличие от  $\Delta U$ , так как их величины зависят от пути процесса.

Для характеристики протекающих в системе процессов в термодинамике введена функция

$$H = U + PV. \quad (3.3)$$

Ее называют **ЭНТАЛЬПИЕЙ**. Величина энтальпии зависит только от состояния системы, а ее изменение не зависит от пути процесса перехода системы из одного состояния в другое.



## 2.4. Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические уравнения

Большинство химических процессов, реализуемых на практике, протекает или при постоянном объеме (в автоклавах), или при постоянном давлении (в открытых сосудах, пробирках).

Для процессов, в которых совершается только работа расширения газа, уравнение (3.2) может быть записано в виде

$$Q = \Delta U + P\Delta V. \quad (3.4)$$

При проведении реакции в условиях постоянства объема (*ИЗОХОРНЫЙ ПРОЦЕСС*)  $\Delta V = 0$ , тогда

$$Q_v = \Delta U. \quad (3.5)$$

Таким образом, тепловой эффект химического процесса при постоянном объеме равен разности внутренних энергий конечных и исходных веществ.

Если химическая реакция протекает при постоянном давлении (*ИЗОБАРНЫЙ ПРОЦЕСС*), уравнение (3.4) примет следующий вид:

$$Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (3.6)$$

С учетом выражения (3.3), получим

$$Q_p = H_2 - H_1, \quad (3.7)$$

т. е. количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в ходе реакции, численно равно изменению энтальпии  $\Delta H$ .

Сопоставляя выражения (3.5), (3.6) и (3.7), получаем, что

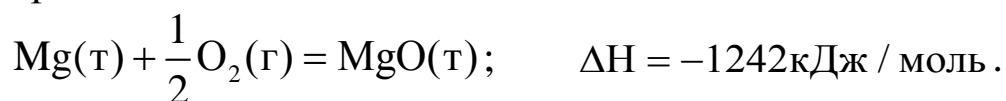
$$Q_p = Q_v + P\Delta V.$$

Для процессов, в которых участвуют вещества, находящиеся в конденсированном состоянии, при обычных условиях различием в величинах  $Q_v$  и  $Q_p$  можно пренебречь, так как объем жидкостей и твердых тел при нагревании изменяется незначительно.

Под **ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ** химической реакции принято понимать количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате превращения исходных веществ в продукты в количествах, соответствующих уравнению химической реакции. При этом в системе не совершается никакой другой работы, кроме работы против силы давления окружающей среды, а исходные вещества и продукты должны иметь одинаковую температуру. Тепловой эффект обычно относят к одному молю реагирующего вещества и выражают в килоджоулях (кДж) или килокалориях (ккал).

Реакции с отрицательным тепловым эффектом ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ ), т. е. реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называют **ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМИ**. Реакции с положительным тепловым эффектом называют **ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМИ**.

Для различных расчетов часто пользуются не химическими уравнениями, а **ТЕРМОХИМИЧЕСКИМИ**. В них указывают абсолютную величину и знак теплового эффекта реакции. Так как этот эффект относят к одному молю получающегося или исходного вещества, стехиометрические коэффициенты при химических формулах других веществ, участвующих в реакции, могут быть дробные. В термохимических уравнениях отмечают также агрегатное состояние вещества. Например:



## 2.5. Закон Гесса и следствия из него

Раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических процессов, называют **ТЕРМОХИМИЕЙ**. В 1836 году Г. Гесс (Россия) сформулировал основной закон термохимии:

***тепловой эффект химической реакции определяется только видом и состоянием исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от промежуточных состояний, а также от пути перехода исходных веществ к конечным.***

Закон Гесса точно выполняется, если температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова, объем или давление постоянны, а также, если других видов работы, кроме работы расширения, не совершается.

Практическое значение этого закона состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций, экспериментальное определение которых по тем или иным причинам затруднено.

При сопоставлении тепловых эффектов различных реакций используется представление о стандартном (одинаковом для всех) состоянии. В качестве **СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ** вещества выбирают, как правило, наиболее устойчивое его состояние при стандартном давлении (1 атм = 101325 Па) и данной температуре.

Для удобства термохимических расчетов в качестве характеристики индивидуальных веществ используются понятия «теплота (энтальпия) образования» и «теплота (энтальпия) сгорания».

**ТЕПЛОТОЙ ОБРАЗОВАНИЯ** химического соединения называется тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества в стандартном состоянии из соответствующих простых веществ, также взятых в стандартных состояниях. Она обозначается  $\Delta H_{f,T}^0$  (индекс f от английского слова formation – образование). «0» справа от  $\Delta H$  указывает на стандартное состояние всех участников реакции, а индекс «Т» означает, что величина теплового эффекта дается для температуры системы, равной Т.

Из определения  $\Delta H_{f,T}^0$  следует, что теплоты образования простых веществ равны нулю.



В органической химии часто вместо теплот образования используют легко определяемые экспериментально теплоты сгорания. **ТЕПЛОТОЙ СГОРАНИЯ** называется тепловой эффект реакции полного сгорания в кислороде 1 моль данного соединения в стандартном состоянии. Для органических соединений это будет тепловой эффект полного сгорания соединения до диоксида углерода, воды и высших оксидов других элементов. Энтальпия сгорания обозначается  $\Delta H_{\text{сгор.,T}}^0$ .

Для многих сложных соединений значения  $\Delta H_{\text{f,T}}^0$  и  $\Delta H_{\text{сгор.,T}}^0$  известны при так называемой стандартной температуре (298,15 K). Их называют **СТАНДАРТНЫМИ ТЕПЛОТАМИ** (энтальпиями) **ОБРАЗОВАНИЯ** или **СГОРАНИЯ**. Значения стандартных теплот образования и сгорания приведены в справочниках. С их помощью можно рассчитывать тепловые эффекты многих реакций. Это делается на основании следствий, вытекающих из закона Гесса. Остановимся на двух из них.

Первое следствие. **Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования конечных веществ и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.**

Второе следствие. **Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания конечных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.**

Величина теплот образования соединений связана с положением элемента в периодической системе и закономерно изменяется в периоде и группе. Например,  $\Delta H_{\text{f,298}}^0$  газообразных галогеноводородов



выраженные в кДж/моль, соответственно, равны:

$$-270.7; -91.8; -34.1; 26.6.$$





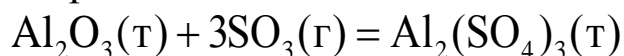
Учитывая это, можно с достаточной долей вероятности предсказать величины теплот образования еще не изученных соединений.

## 2.6. Применение закона Гесса для вычисления тепловых эффектов различных процессов

Применяя закон Гесса, можно рассчитывать тепловые эффекты различных процессов, в том числе и тех, изучить которые обычным экспериментальным путем нельзя. Приведем несколько примеров.

**Пример 1.** *Вычислить тепловой эффект, сопровождающий реакцию получения кристаллического  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  из кристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и газообразного  $\text{SO}_3$  при стандартных условиях ( $P = 1 \text{ атм.}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ).*

В соответствии с первым следствием из закона Гесса, тепловой эффект реакции



равен

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{ф},298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta H_{\text{ф},298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_{\text{ф},298}^0(\text{SO}_3)]. \quad (3.8)$$

Найдя в справочнике значение стандартных теплот образования, участвующих в реакции веществ, и подставив в уравнение (3.8), получим:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= -3439 \text{ кДж / моль} - (-1674 \text{ кДж / моль} + 3 \cdot 395,4 \text{ кДж / моль}) = \\ &= -579,1 \text{ кДж / моль}. \end{aligned}$$

**Пример 2.** *Найти тепловой эффект реакции  $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$  в стандартных условиях.*

Применяя второе следствие из закона, запишем:

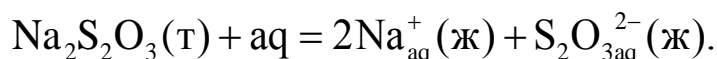
$$\Delta H_{298}^0 = 3\Delta H_{\text{сгор},298}^0(\text{C}_2\text{H}_2) - \Delta H_{\text{сгор},298}^0(\text{C}_6\text{H}_6). \quad (3.9)$$

Подставив в выражение (3.9) найденные в справочнике значения стандартных теплот сгорания веществ, получим:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= 3 \cdot (-1298,3 \text{ кДж / моль}) + 3264,2 \text{ кДж / моль} = \\ &= -630,7 \text{ кДж / моль}.\end{aligned}$$

**Пример 3. Рассчитать тепловой эффект процесса растворения соли  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при образовании раствора с молярной концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> в стандартных условиях.**

В процессе растворения ионных соединений происходит их взаимодействие с водой и образование гидратированных ионов по схеме:



По закону Гесса тепловой эффект этого процесса:

$$\Delta H_{298}^0 = [2\Delta H_{\text{f},298}^0(\text{Na}_{\text{aq}}^+) + \Delta H_{\text{f},298}^0(\text{S}_2\text{O}_{3\text{aq}}^{2-})] - \Delta H_{\text{f},298}^0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Используя табличные значения стандартных теплот образования для ионов и кристаллических соединений, получим:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= [2 \cdot (-479,4 \text{ кДж / моль}) - 609,6 \text{ кДж / моль}] + 117,1 \text{ кДж / моль} = \\ &= 29,1 \text{ кДж / моль}.\end{aligned}$$

Подобным образом, применяя закон Гесса и следствия из него, можно рассчитывать энергию химической связи, энергию кристаллической решетки и т. п.

Отметим также, что закон Гесса справедлив не только для простых химических реакций, но и для сложных биохимических процессов. Например, количество теплоты, получаемое при окислении углеводов и жиров в живом организме и выделяемое при сжигании этих веществ в кислороде, оказываются равными, хотя в первом случае этот процесс протекает в несколько стадий. Это дает возможность определять лабораторным путем энергетическую ценность ряда продуктов питания.

## 2.7. Понятие об энтропии

Любая система, в том числе и химическая, стремится самопроизвольно перейти в наиболее вероятное состояние в данных условиях. Многочисленные опытные данные показывают, что наиболее вероятным является такое состояние, когда частицы, составляющие эту систему, расположены в пространстве наиболее беспорядочно. Например, вода, находящаяся в сосуде, при комнатной температуре постоянно испаряется, переходя в газообразное (наиболее беспорядочное) состояние, хотя температура системы значительно ниже температуры кипения воды.

Для описания подобных процессов вводят такую функцию состояния, изменение которой в реакциях, идущих самопроизвольно, имеет, в отличие от  $\Delta H$ , один и тот же знак. Эту функцию называют *ЭНТРОПИЕЙ* и обозначают  $S$ . ***Энтропия системы является мерой неупорядоченности ее состояния.*** Она выражается в Дж/(моль·К).

Изменение энтропии при *ОБРАТИМОМ ПРОЦЕССЕ* можно найти, определив тепловой эффект этого процесса и разделив его на температуру, при которой он происходит:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}.$$

Это математическое выражение *ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ*, который может быть сформулирован следующим образом:

***в изолированной системе при самопроизвольном процессе энтропия возрастает.***

Чтобы ответить на вопрос о возможности самопроизвольного процесса в изолированной системе, необходимо определить изменение энтропии системы при переходе ее из начального состояния в конечное:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (3.10)$$

Если  $\Delta S > 0$ , то такой процесс возможен, если  $\Delta S < 0$  – невозможен. При равновесии энтропия системы максимальна.

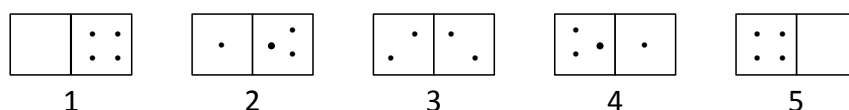
Л. Больцман (Австрия) предложил рассматривать энтропию как величину, связанную с термодинамической вероятностью системы  $W$  уравнением

$$S = k \cdot \ln W,$$

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

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ** равна числу способов (микросостояний), которыми осуществляется данное состояние системы. Чтобы лучше уяснить, что такое  $W$  и как она вычисляется, рассмотрим процесс выравнивания концентраций.

Пусть имеется система, состоящая из емкости, разделенной проницаемой перегородкой, и содержащая четыре одинаковые, но различимые мысленно молекулы. Возможные варианты их распределения по двум половинам емкости, следующие:



Назовем эти варианты состояниями системы. Очевидно, что состояния 1 и 5 могут быть реализованы только одним способом ( $W_1 = W_5 = 1$ ). Состояния 2 и 4 – четырьмя ( $W_2 = W_4 = 4$ ) и наконец, состояние 3 – шестью способами ( $W_3 = 6$ ). Таким образом, существует всего 16 способов размещения четырех молекул по двум частям емкости. Какое же состояние системы наиболее вероятно? Очевидно, что математическая вероятность  $P$  (отношение числа благоприятных событий к числу возможных) больше всего для состояния 3 ( $P = \frac{6}{16}$ ). При случайных изменениях внутри системы с

наибольшей вероятностью возникает именно такое состояние (с наиболее равномерным распределением частиц). Оно наиболее устойчиво, и система переходит в него самопроизвольно. Термодинамическая вероятность этого состояния максимальна.

## 2.8. Стандартная энтропия. Изменение энтропии при химических процессах

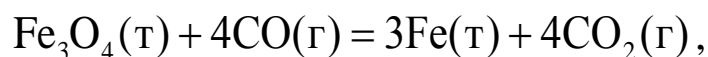
В соответствии с *ТРЕТЬИМ ЗАКОНОМ ТЕРМОДИНАМИКИ энтропия идеально упорядочного кристалла при 0 К равна нулю.*

Все частицы в таком кристалле размещены по узлам кристаллической решетки. Термодинамическая вероятность этого состояния  $W=1$ , а энтропия  $S=0$ . Следовательно, мы имеем естественную нулевую точку отсчета для значения энтропии. Тогда изменение энтропии системы при переходе ее из состояния с температурой 0 К в состояние с температурой Т К может быть определено

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T - 0 = S_T.$$

Таким образом, для любого вещества можно экспериментально измерить или теоретически вычислить абсолютные значения энтропии. Напомним, что определить абсолютные значения энтальпии и внутренней энергии нельзя. Обычно получают значения энтропии веществ в стандартных условиях ( $P = 1$  атм.,  $T = 298$  К). Они называются *СТАНДАРТНЫМИ*. Значения  $S_{298}^0$  сведены в таблицы и приводятся в справочниках.

Изменение энтропии в химической реакции может быть рассчитано так же, как было рассчитано изменение энтальпии с использованием закона Гесса. Например, для реакции, протекающей в стандартных условиях



используя соотношение (3.10) с учетом стехиометрических коэффициентов, запишем

$$\Delta S_{298}^0 = [3S_{298}^0(\text{Fe}) + 4S_{298}^0(\text{CO}_2)] - [S_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 4S_{298}^0(\text{CO})]. \quad (3.11)$$

Найдя в справочнике значения стандартных энтропий участвующих в реакции веществ, и, подставив их в (3.11), получим:

$$\Delta S_{298}^0 = 3 \cdot 27,2 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} + 4 \cdot 213,8 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} - 151,5 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} + 4 \cdot 197,8 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} = -6,4 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}.$$

Из полученного результата следует, что эта реакция в изолированной системе при стандартных условиях самопроизвольно протекать не может.

## 2.9. Критерии самопроизвольного протекания процессов. Понятие об энергии Гиббса

В изолированной системе, как мы выяснили выше (подраздел 2.7), *критерием возможности самопроизвольного процесса является возрастание энтропии. Самопроизвольный процесс осуществляется, если при этом энтропия системы увеличивается.*

В неизолированной системе такой критерий выбрать сложнее. С одной стороны, система в данных условиях стремится избавиться от избыточной энергии и перейти в более устойчивое состояние, которому характерна большая упорядоченность частиц. Такое стремление характеризуется изменением энтальпии. С другой стороны, система стремится достичь наиболее вероятного состояния, т. е. состояния с наиболее беспорядочным распределением частиц в пространстве. Это стремление может быть охарактеризовано изменением энтропии системы.

Таким образом, устойчивость системы определяется одновременно двумя факторами: энтальпийным и энтропийным. Для учета этих двух факторов в закрытых системах при постоянных давлении и температуре Дж. Гиббсом введена термодинамическая функция:

$$G = H - TS.$$

Ее называют энергией Гиббса. Изменение энергии Гиббса в ходе процесса определяется уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.12)$$



Из этого уравнения следует, что вероятность протекания процесса возрастает по мере того, как значение  $\Delta H$  становится более отрицательным, а  $\Delta S$  – более положительным. Следовательно, знак  $\Delta G$  и ее величина при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  определяют термодинамическую устойчивость системы.

*Если  $\Delta G < 0$ , то любой процесс, в том числе химический, может идти самопроизвольно.*

*Если  $\Delta G = 0$ , система находится в равновесии.*

*Если  $\Delta G > 0$ , процесс самопроизвольно протекать не может.*

Необходимо обратить внимание на то, что и при  $\Delta G > 0$  процесс может идти, но для этого требуется дополнительно затратить энергию.

Из вышесказанного ясно, что самопроизвольные процессы при постоянных давлении и температуре проходят с уменьшением энергии Гиббса.

## 2.10. Изменение энергии Гиббса при химических процессах

Для определения изменения энергии Гиббса в ходе химической реакции обычно используют один из следующих способов.

Первый способ. В нем используется уравнение (3.12):

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

Таким образом, для расчета  $\Delta G$  какой-либо химической реакции необходимо знать соответствующие  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Расчеты обычно проводятся для стандартных условий ( $P = 1$  атм,  $T = 298$  К). В качестве примера вычислим изменение энергии Гиббса для реакции





Находим в справочнике для всех веществ, участвующих в реакции, значения  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $S_{298}^0$ . Воспользовавшись законом Гесса, определим  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ :

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= [\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_4) + 2\Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2)] - [\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) + \\ &+ 2\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})] = -74,85 \text{ кДж / моль} + 2 \cdot 0 - [-393,51 \text{ кДж / моль} - \\ &- 2 \cdot (285,83 \text{ кДж / моль})] = 890,32 \text{ кДж / моль};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= [186,27 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K} + 2 \cdot 205,04 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}] - \\ &- [-213,66 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K} + 2 \cdot 69,95 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}] = 242,79 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}.\end{aligned}$$

Подставив найденные значения в уравнение (3.12), получим:

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^0 &= 890,32 \text{ кДж / моль} - 298 \cdot 242,79 \cdot 10^{-3} \text{ кДж / моль} \cdot \text{K} = \\ &= 818,20 \text{ кДж / моль}\end{aligned}$$

Полученная величина  $\Delta G_{298}^0$  большая и положительная, поэтому можно утверждать, что самопроизвольно эта реакция при стандартных условиях протекать не будет. В этих условиях возможна обратная реакция.

Второй способ. Для расчета  $\Delta G_{298}^0$  в этом случае используют стандартные энергии Гиббса образования конечных и исходных веществ  $\Delta G_{f,298}^0$ .

**СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ГИББСА образования называют изменение энергии Гиббса, сопровождающее реакцию образования 1 моля вещества в стандартном состоянии из простых веществ, также взятых в стандартных состояниях при температуре 298 К.**

Для простых веществ стандартная энергия Гиббса образования принимается равной нулю.

В качестве примера вычислим  $\Delta G_{298}^0$  реакции (3.13)

$$\Delta G_{298}^0 = [\Delta G_{f,298}^0(\text{CH}_4) + 2\Delta G_{f,298}^0(\text{O}_2)] - [\Delta G_{f,298}^0(\text{CO}_2) + 2\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})]. \quad (3.14)$$

Найдя в справочнике значения  $\Delta G_{f,298}^0$  для всех веществ, участвующих в реакции, и подставив в (3.14), получим:

$$\Delta G_{298}^0 = [-50,86 \text{ кДж / моль} + 2 \cdot 0] - [-394,41 \text{ кДж / моль} - 2 \cdot 237,39 \text{ кДж / моль}] = 818,33 \text{ кДж / моль}.$$

Еще раз отметим, что подобные расчеты  $\Delta G_f^0$  пригодны только для стандартных условий. При изменении температуры, изменяются все термодинамические функции веществ. Однако изменение термодинамических функций, характеризующих реакцию (а не отдельные вещества), вычисляемое как разность этих функций, часто незначительно и поэтому в приближенных расчетах может не учитываться.

### 3. Химическая кинетика и равновесие

Законы химической термодинамики позволяют оценить способность системы к химическому превращению и определить вероятное его направление. Однако химическая термодинамика не отвечает на вопрос, будут ли превращения, возможные с точки зрения ее законов, происходить настолько полно и быстро, что станет возможной их реализация в лабораторных или производственных условиях. Ответ на этот вопрос дает *ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА*, являющаяся разделом химии, в котором изучается развитие процесса во времени, его скорость и влияние на нее различных факторов. В этом разделе мы познакомимся не только с понятием скорости химического процесса и факторами, на нее влияющими, но и ближе подойдем к пониманию того, как взаимодействуют частицы реагентов и от чего зависит их реакционная способность.

### 3.1. Скорость реакции. Скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах

Скорость является важнейшей характеристикой химического процесса. Ее величина должна показывать, как быстро во времени протекает данный процесс.

Для процессов, описываемых несколькими стехиометрическими уравнениями, понятие скорости химического процесса в целом ввести нельзя. В этом случае говорят о скорости реакции по определенному  $i$ -му компоненту:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \quad (3.15)$$

где  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента.

Скорость реакции – величина положительная. Производные  $\frac{dn_i}{dt}$  для исходных веществ отрицательны, а для конечных – положительны. Поэтому в выражении (3.15) производная  $\frac{dn_i}{dt}$  для исходных продуктов берется со знаком минус.

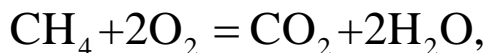
Между скоростью реакции в целом и скоростями по отдельным компонентам имеется простая связь:

$$r = \pm \frac{r_i}{\nu_i}. \quad (3.16)$$

Многие химические реакции протекают без заметного изменения объема, т. е.  $V = \text{const}$ . В этом случае можно ввести объем в уравнении (3.15) под знак дифференциала. Если учесть, что  $\frac{n_i}{V}$  – молярная концентрация  $i$ -го вещества в растворе  $C_i$ , то скорость гомогенной химической реакции, протекающей без изменения объема, по определенному компоненту можно определить как производную от концентрации этого компонента во времени:

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (3.17)$$

Если гомогенная химическая реакция протекает при постоянном объеме и описывается, например, стехиометрическим уравнением



то выражение для скорости может быть представлено в виде:

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} = -\frac{dC_{(\text{CH}_4)}}{d\tau} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{(\text{O}_2)}}{d\tau} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{(\text{H}_2\text{O})}}{d\tau}. \quad (3.18)$$

Особенностью *ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ* является то, что взаимодействие веществ происходит на поверхности раздела фаз. Поэтому их скорость определяется не только природой веществ, но и состоянием поверхности раздела фаз, а также скоростью диффузии реагентов через слой образовавшегося вещества.

### 3.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость реакций зависит от многих факторов. Основными из них являются природа и концентрация реагирующих веществ, температура, давление, среда, степень их измельчения, наличие катализатора или инициатора и др.

К факторам, которые приходится учитывать почти во всех процессах, относятся: *КОНЦЕНТРАЦИЯ*, *ТЕМПЕРАТУРА* и действие *КАТАЛИЗАТОРОВ*.

#### 3.2.1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации компонентов

*ПОВЫШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ*, как правило, приводит к ускорению реакции. Однако нередко примеры увеличения скорости реакции и при снижении концентрации реагентов.

### 3.2.1.1. Кинетическое уравнение реакции

**Установить зависимость между скоростью реакции и концентрациями реагентов или продуктов можно только ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО.** Для этого необходимо опытным путем определить концентрацию одного из реагентов в различные моменты времени при постоянной температуре, т. е. установить зависимость  $C_i = f(\tau)$ .

Методы, которые используются для этого, разнообразны и зависят от природы рассматриваемой реакции. Наиболее приемлемы физические методы, позволяющие, не оказывая на реакцию существенного влияния, непрерывно регистрировать необходимый параметр.

Зависимость  $C_i = f(\tau)$  удобно изображать графически. В этом случае ее называют **КИНЕТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ**. На рисунке 3.1. представлен простейший вид кинетической кривой для исходного вещества  $A_i$ , концентрация которого убывает во времени и кинетической кривой продукта реакции  $A'_i$ , концентрация которого растет.

Отметим, что в ряде случаев кинетическая кривая может иметь другой вид.

Скорость реакции по компоненту  $i$  можно найти, используя (3.17) или графически, как тангенс угла наклона кривой  $C_i = f(\tau)$  в точке, соответствующей данному моменту времени (рис. 3.1), а скорость реакции в целом – по уравнению (3.16).

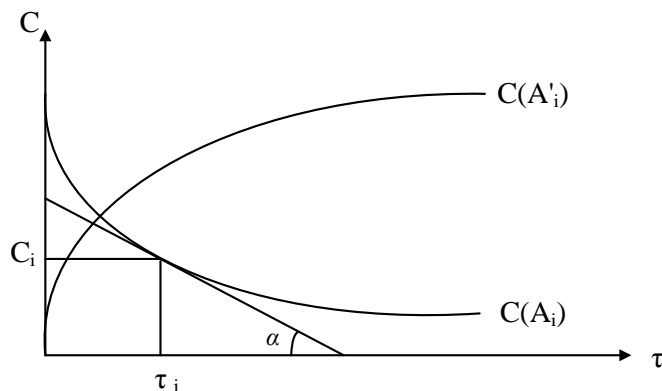


Рис. 3.1. Зависимость концентрации исходного вещества  $A_i$  и конечного вещества  $A'_i$  от времени

Таким же образом определяют зависимость скорости реакции от концентрации других реагентов. Найденные зависимости объединяют и получают *КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ*, представляющее собой экспериментальную зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.

Для многих реакций скорость оказывается степенной функцией концентраций реагирующих веществ. Для них кинетическое уравнение записывается в виде

$$r = k \cdot C^{n_1}(A_1) \cdot C^{n_2}(A_2) \dots, \quad (3.19)$$

где  $n_i$  – постоянные показатели степени, определенные опытным путем;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Экспериментально найденное кинетическое уравнение можно использовать для вычисления скорости реакции при других концентрациях и предсказывать изменение скорости при изменении концентраций реагирующих веществ.

### 3.2.1.2. Константа скорости реакции

*КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ реакции называют коэффициент пропорциональности  $k$  в кинетическом уравнении.* Из уравнения (3.19) видно, что при концентрациях реагирующих веществ, равных единице, константа скорости реакции равна скорости. Поэтому ее иногда называют *УДЕЛЬНОЙ СКОРОСТЬЮ*. Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ и характеризует реакцию при определенных условиях (температура, давление, катализатор и т. п.). Отметим, что размерность  $k$  может быть различной, она зависит от типа реакции.

### 3.2.1.3. Порядок реакции

*Показатель степени, с которым концентрация данного реагирующего вещества входит в кинетическое уравнение, называют ПОРЯДКОМ РЕАКЦИИ ПО ДАННОМУ ВЕЩЕСТВУ. ПОРЯДКОМ РЕАКЦИИ в целом называют*

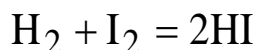


**сумму показателей степеней при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении.**

Для химического процесса, имеющего кинетическое уравнение (3.19), порядок реакции  $n$  в целом определяется следующим образом:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i.$$

Еще пример. Взаимодействие газообразного водорода с газообразным йодом



при определенных условиях описывается кинетическим уравнением

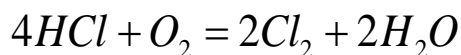
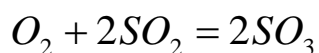
$$r = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}.$$

Эта реакция имеет второй порядок в целом и первый порядок по каждому компоненту.

Элементарные реакции, как правило, имеют второй порядок, реже – первый. Очень редко, но все же встречаются элементарные реакции третьего порядка.

Некоторые сложные реакции характеризуются дробными, нулевыми и даже отрицательными порядками по реагентам. Более того, в ряде случаев кинетическое уравнение вообще теряет форму степенной функции (3.19), и поэтому для них трудно говорить о каком-либо определенном порядке по реагентам.

***Пользуясь понятием порядка реакции, необходимо не забывать, что это чисто экспериментальный параметр, который описывает вид кинетического уравнения, установленный опытным путем.*** Написать без экспериментального исследования уравнение скорости и определить порядок для реакций, например,



невозможно.



### 3.2.1.4. Молекулярность реакции

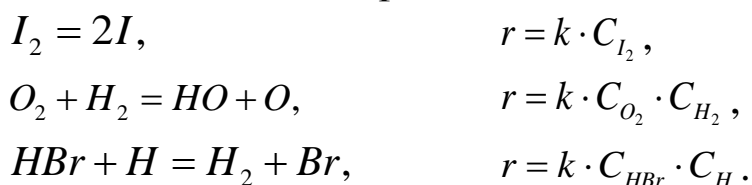
Понятие молекулярности реакции относится, в отличие от порядка, не к реакции в целом, а к ее отдельным стадиям (элементарным реакциям).

**МОЛЕКУЛЯРНОСТЬЮ называют число частиц, участвующих в одном элементарном химическом акте.**

Молекулярность реакции всегда равна целому положительному числу. Реакции бывают **МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ**, **БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ** и **ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ**. Тримолекулярные реакции очень редки, так как одновременное столкновение трех молекул маловероятно. Чаще всего сложные химические реакции складываются из моно- и бимолекулярных стадий.

Полезно помнить, что **представление о молекулярности сложной реакции, осуществляемой в несколько стадий, лишено смысла, хотя ее порядок можно однозначно определить.**

Пример мономолекулярных и бимолекулярных реакций, протекающих в газовой фазе и их кинетических уравнений:



Из приведенного примера видно, что для элементарных реакций порядок и молекулярность реакции совпадают.

### 3.2.1.5. Закон действия масс

Закон действия масс **ПРИМЕНИМ только к элементарным реакциям (элементарным стадиям сложных реакций), которые происходят при одновременном столкновении частиц всех реагентов.**

Согласно **ЗАКОНУ ДЕЙСТВИЯ МАСС скорость элементарной реакции пропорциональна концентрациям реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффи-**



*циентам в уравнении реакции.* Этот закон был предложен в 1867 году К. Гульдбергом и П. Вааге (Норвегия).

Обратим **ВНИМАНИЕ** на одну из наиболее распространенных и **ГРУБЫХ ОШИБОК** – неправильное применение закона действия масс и, соответственно, неверную запись уравнения зависимости скорости от концентрации реагентов. **Причина ошибки заключается в неправомерном расширении границ применения закона действия масс к описанию сложных реакций.**

### 3.2.2. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации

**Скорость элементарных химических реакций и большинства сложных с повышением температуры увеличивается.** Зависимость удельной скорости (константы скорости реакции  $k$ ) достаточно хорошо описывается уравнением, предложенным в 1889 году физико-химиком С. Аррениусом (Швеция):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.20)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $e$  – основание натурального логарифма;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Соотношение (3.20) обычно называют **УРАВНЕНИЕМ АРРЕНИУСА**. Величины  $E_a$  и  $A$  не зависят от температуры. Обычно с достаточно хорошим приближением можно считать величину  $A$  постоянной для данной реакции.

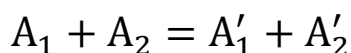
В кинетике исходят из положения о том, что химически взаимодействуют те частицы, которые сталкиваются. Мы об этом уже говорили. Аррениус, объясняя предложенное уравнение, высказал гипотезу, согласно которой **не все столкновения частиц эффективны и приводят к образованию продуктов**. Число эффективных столкновений очень мало по сравнению с числом реальных столкновений. Столкновение



будет эффективным, если оно происходит между частицами, обладающими определенной энергией, характерной для данной реакции. Причем, каждая пара таких частиц должна пройти через образование относительно устойчивого промежуточного соединения, называемого *АКТИВИРОВАННЫМ КОМПЛЕКСОМ*. В процессе взаимодействия в этом активированном комплексе некоторые связи реагирующих частиц разрушаются и одновременно образуются новые связи.

Поясним теперь смысл понятия «*ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ*». Это разница между средней энергией реагирующих частиц и той энергией, которую они должны достигнуть, чтобы столкновение было эффективным. Энергия активации является характеристикой химической реакции.

Изменение энергии, сопровождающее реакцию



можно представить схематически. Энергию активации при этом изобразим в виде «*ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА*» (рис. 3.2).

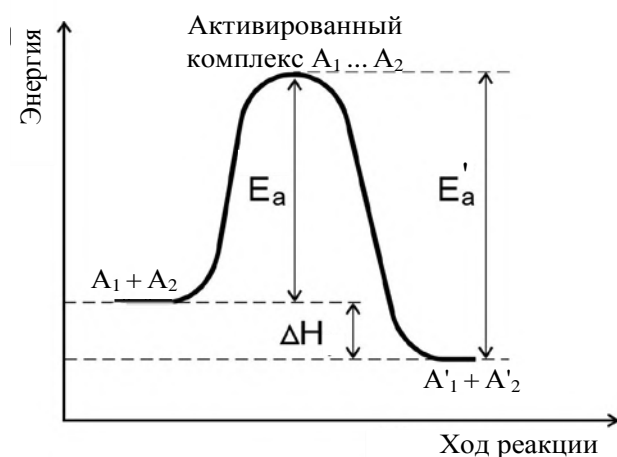
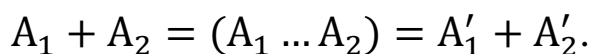


Рис. 3.2. Схематическое изображение изменения энергии, сопровождающее реакцию

В приведенной реакции средняя энергия продуктов ниже средней энергии реагентов и поэтому реакция экзотермична ( $\Delta H < 0$ ).

*МЕХАНИЗМ* этой реакции можно условно изобразить следующим образом:



В случае обратной реакции энергия активации  $E'_a$  будет больше энергии активации прямой реакции  $E_a$ , но активированный комплекс  $(A_1 \dots A_2)$  будет одним и тем же (как для прямой, так и для обратной реакции).

Из всего сказанного становится ясным, почему скорость элементарных реакций увеличивается при нагревании. Это связано с тем, что при повышении температуры растет доля молекул, энергия которых превышает минимум, необходимый для осуществления реакции.

Отметим также, что понятие энергии активации может применяться не только к элементарным, но и к сложным реакциям, если они описываются кинетическими уравнениями типа (3.19).

Энергию активации для реакции можно определить измерением константы скорости данной реакции при двух или нескольких температурах. Полученное значение  $E_a$  можно затем использовать для расчета скорости реакции при других температурах.

И, наконец, отметим, что существует *ЭМПИРИЧЕСКОЕ ПРАВИЛО*, позволяющее определить зависимость скорости реакции от температуры. Оно предложено в 1884 году голландским химиком Я. Вант-Гоффом. Согласно ему, **при повышении температуры на  $10^\circ$  скорость реакции увеличивается в 2–4 раза**. Число, показывающее во сколько раз увеличится скорость реакции при нагревании на  $10^\circ$ , называют **ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ  $\gamma$** .

Этому правилу многие реакции не подчиняются. Кроме того, величина температурного коэффициента зависит от температуры, при которой он измерен. Поэтому оценка зависимости скорости реакции от температуры с помощью правила Вант-Гоффа носит приближенный характер и имеет малую практическую ценность.



Кстати, используя уравнение Аррениуса, можно легко подсчитать, что при комнатной температуре величина  $\gamma$  будет изменяться в пределах от 2 до 4 только для таких реакций, энергия активации которых лежит в пределах 50–100 кДж/моль.

### 3.2.3. Зависимость скорости химической реакции от катализатора

Многие химические реакции, возможные с точки зрения термодинамики, осуществляются с малой скоростью. Экспериментально установлено, что в присутствии некоторых веществ скорость таких реакций может резко возрастать, в присутствии других – убывать.

*Вещества, которые увеличивают или уменьшают скорость химической реакции, оставаясь в конечном итоге неизменными по количеству, называются КАТАЛИЗАТОРАМИ.* Процесс изменения скорости реакции с помощью катализатора называется *КАТАЛИЗОМ*, а реакции с участием катализатора, называются каталитическими.

В настоящее время большое практическое значение имеют катализаторы, повышающие скорость химических реакций. Их называют *ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ*. Катализаторы, понижающие скорость реакции, называют *ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ*.

Все каталитические процессы с учетом их особенностей подразделяются на гомогенный, гетерогенный и ферментативный катализ.

Действие катализатора заключается в том, что он дает реакции возможность протекать по другому пути и с иной скоростью, чем это происходит в отсутствие катализатора.

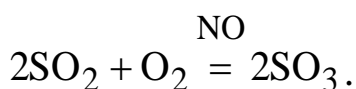


### 3.2.3.1. Гомогенный катализ.

Понятие о механизме каталитических процессов.

Факторы, влияющие на катализ

*ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ имеет место тогда, когда все взаимодействия протекают в однородной фазе*, как, например, в реакции окисления диоксида серы кислородом в присутствии монооксида азота:

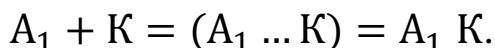


Для гомогенного катализа разработана количественная теория, позволяющая в большинстве случаев описать механизм действия катализатора. В соответствии с ней в ходе быстрой и обратимой реакции образуется относительно устойчивое (*МЕТАСТАБИЛЬНОЕ*) промежуточное соединение катализатора с реагентами (активированный комплекс). Промежуточное соединение затем распадается с регенерацией катализатора. Последняя реакция протекает медленно и является лимитирующей (т. е. определяющей скорость) стадией каталитического процесса.

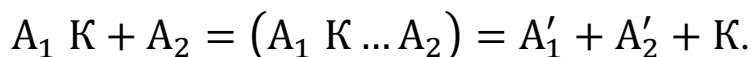
В общем виде процесс гомогенного катализа можно представить следующим образом:



Если катализатор легче реагирует с веществом  $A_1$ , чем исходные вещества  $A_1$  и  $A_2$  между собой, то будет осуществляться реакция:



Возможность такого взаимодействия можно объяснить, например, меньшей энергией активации при образовании  $A_1 K$ . Промежуточное соединение  $A_1 K$ , в свою очередь, легко реагирует с веществом  $A_2$  в связи с иной природой веществ и небольшой энергией активации:



Таким образом, в данном примере роль катализатора сводится к снижению энергии активации. Изменение энергии, сопровождающее реакцию, приведено на рисунке 3.3.

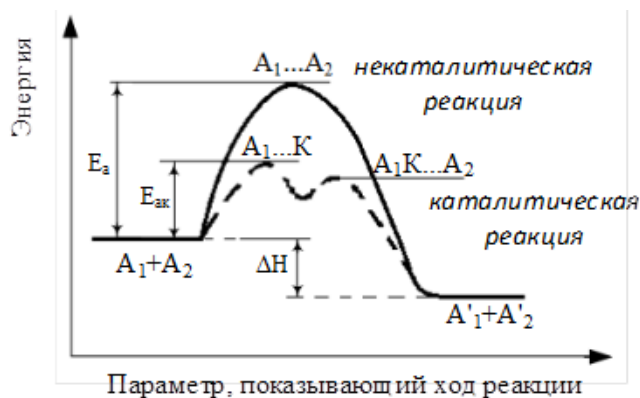


Рис. 3.3. Схематическое изображение изменения энергии каталитической и некаталитической реакций

Тепловой эффект реакции, как известно, не зависит от пути процесса. (Из рис. 3.3 видно, что он одинаков для обеих реакций). Поэтому константа равновесия также остается постоянной. Следовательно, **катализатор не смещает химического равновесия, а лишь ускоряет его достижение за счет одинакового увеличения скорости как прямой, так и обратной реакций.**

Необходимо обратить внимание на то, что ускоряющее действие катализатора не всегда связано с понижением энергии активации. Катализатор может существенно повлиять и на распределение электронной плотности реагирующих частиц, сделав ее более благоприятной для протекания процесса. В некоторых реакциях катализатор способствует сближению и созданию необходимой взаимной ориентации частиц реагирующих веществ. Причем, в зависимости от природы участников реакции и катализатора определяющую роль играет один из перечисленных факторов или некоторые их комбинации.

Катализаторы обладают **ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬЮ** (селективностью) действия, т. е. каждый катализатор может изменять скорость только определенных реакций. Применяя се-



лективно действующий катализатор, можно осуществлять реакцию в необходимом направлении. Причем, для изменения скорости процесса на много порядков обычно достаточно небольшого количества катализатора.

***Катализатор, принимая участие в химическом процессе, обязательно подвергается физическим и химическим изменениям.*** Например, катализатор, в исходном состоянии представляющий кусок металла, может превратиться в порошок. Побочные химические процессы выводят каталитически активные центры (атомы, молекулы и т. д.) из сферы реакции. Такими процессами могут быть реакции нейтрализации, образование нерастворимых соединений, комплексообразование и др.

Каждый катализатор в зависимости от природы проявляет максимальную активность в строго определенном ***ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР***. Повышение и понижение температуры уменьшает его активность.

В растворах активность катализатора зависит от ***СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ***. Основная его роль, по-видимому, сводится к превращению реагирующих молекул в более реакционноспособные. Так, полярные молекулы растворителя могут увеличивать скорость перехода молекул реагентов в более активную ионизированную форму.

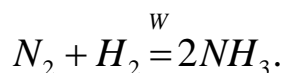
Скорость каталитической реакции может заметно изменяться при введении в систему веществ, которые сами по себе не обладают каталитической активностью. Такие вещества называют ***АКТИВАТОРАМИ*** или ***ИНГИБИТОРАМИ***. Активаторы увеличивают скорость реакции, а ингибиторы – уменьшают. При добавлении незначительных количеств других веществ активность катализаторов резко уменьшается, часто падая до нуля, происходит отравление катализатора. Вещества, резко понижающие активность катализатора, называются ***КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ЯДАМИ***. Это, как правило, соединения серы, фосфора, свинца, мышьяка, а также ртути и галогены в свободном состоянии. Смесь катализаторов часто

имеет каталитическую активность значительно большую, чем активность отдельных катализаторов.

### 3.2.3.2. Гетерогенный катализ

*К ГЕТЕРОГЕННОМУ КАТАЛИЗУ относят каталитические процессы, протекающие на границе раздела фаз.* В этом случае катализатор находится, как правило, в твердой фазе, а реагирующие вещества – в жидкой или газовой фазах.

Примером гетерогенного катализа может служить синтез аммиака в присутствии катализатора – металлического вольфрама или осмия:



Гетерогенно-каталитическая реакция всегда осуществляется или начинается на поверхности катализатора. Поэтому все свойства поверхности (ее величина, химический состав поверхностного слоя, структура и т. д.) влияют на активность катализатора. Так, для увеличения скорости необходимо, чтобы катализатор имел как можно большую поверхность. Поэтому его используют в виде порошка или тонких пластин.

Гетерогенные каталитические процессы протекают в несколько *СТАДИЙ*. Чаще всего выделяют следующие стадии:

1. *ДИФФУЗИЯ*, обеспечивающая доставку реагентов к поверхности катализатора.

2. *АДСОРБЦИЯ* (самопроизвольное концентрирование веществ из объема фаз на поверхности раздела между ними) реагентов на поверхности.

3. *ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ* адсорбированных веществ и превращение их в продукты реакции.

4. *ДЕСОРБЦИЯ* и удаление продуктов с поверхности катализатора.

Единой теории гетерогенного катализа в настоящее время нет. Имеется несколько теорий, в которых делают более или менее успешные попытки объяснить наблюдаемые явления. Найден ряд закономерностей, которые используются



при выборе катализаторов. Однако эта проблема часто очень сложна и решается с помощью длительных экспериментов.

Гетерогенный катализ очень широко используется в промышленности. Примерами могут служить получение серной кислоты, аммиака, синтетического топлива, пластических масс, твердых жиров и других продуктов пищевой промышленности. Достоинство этого вида катализа заключается в том, что отсутствует необходимость отделять продукты реакции от катализатора после окончания процесса.

### 3.2.3.3. Ферментативный катализ

*ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ* – более сложный процесс, чем обычный катализ. В этом случае роль катализатора играют так называемые *ФЕРМЕНТЫ*. Они представляют собой белковые молекулы, которые выполняют функцию катализатора либо сами, либо в комплексе с ионом металла или сложным органическим соединением.

Вещества, на которые действуют ферменты, принято называть *СУБСТРАТАМИ*. Названия ферментов строятся из названия субстратов. Так, фермент, катализирующий гидролиз мальтозы, называется мальтозой и т. д.

Все ферменты разделяют *НА ШЕСТЬ ГРУПП ПО ТИПУ ТЕХ РЕАКЦИЙ, КОТОРЫЕ ОНИ КАТАЛИЗИРУЮТ*. Это оксиредуктазы, трансферазы, гидролазы, лиазы, изомеразы и синтетазы. Например, гидролазы катализируют реакции субстратов с водой (реакции гидролиза), имеющие первостепенное значение в процессах пищеварения. Оксидоредуктазы катализируют окислительно-восстановительные процессы.

***Ферменты от обычных катализаторов отличаются активностью, селективностью и чувствительностью к внешним условиям.***

***Каталитическая активность ферментов значительно выше, чем активность неорганических катализаторов.*** Так, например, одна молекула фермента уреазы гидролизует карбамид в  $10^{14}$  раз быстрее, чем ион водорода.



***В отличие от обычных катализаторов ферменты обладают большей селективностью.*** Часто фермент может катализировать лишь одну реакцию. Например, фермент глюкозооксидаза окисляет глюкозу до глюконовой кислоты и почти не действует на другие моносахариды. Во многих случаях ферменты оказывают действие только на определенный вид химической связи. Степень селективности ферментов по отношению к конкретным реакциям часто сравнивают со степенью соответствия ключа и замка.

***Ферменты более чувствительны к внешним условиям и их изменению, чем неорганические катализаторы.*** Они проявляют наибольшую активность в определенном интервале значений pH среды и температуры. В сильноокислых и сильнощелочных средах, а также при температурах выше 70 °C ферменты теряют каталитическую активность. Это связано с денатурацией белка.

Наибольшая активность ферментов проявляется при температурах от 20 до 40 °C.

***Особенностью ферментативного катализа с точки зрения теории каталитических процессов является то, что он протекает в небольшой части фермента, называемой активным каталитическим центром фермента.*** Этот центр содержит активные группы (доноры или акцепторы электронов). Кроме того, обязательным условием каталитического действия ферментов является структурное соответствие активного центра и субстрата.

Ферментативные процессы лежат в основе жизнедеятельности любого организма. С помощью ферментов в организме за короткое время и при сравнительно низких температурах образуются все необходимые для жизнедеятельности соединения и уничтожаются накапливающиеся бесполезные и вредные вещества. Разрушение и создание различных клеточных структур, как правило, реализуется совокупностью ферментов.

Большое значение имеют ферменты и в пищевой технологии. Например, при получении помадных конфет для гид-



ролиза сахарозы применяют инвертазу. Под действием этого фермента в помаде идет медленный гидролиз сахарозы с образованием фруктозы и глюкозы. Фруктоза является гигроскопичным веществом и поэтому удерживает влагу в изделии, предупреждая тем самым высыхание и черствение помады.

В производстве плодово-ягодных соков для повышения выхода, осветления и стабилизации сока применяют пектолитические ферменты.

### 3.3. Цепные реакции

*ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ* имеют большое теоретическое и практическое значение. На них основаны такие процессы, как полимеризация, крекинг нефти, деление атомного ядра и т. д.

Цепные реакции являются сложными и состоят из следующих элементарных стадий:

1. *ЗАРОЖДЕНИЕ ЦЕПИ*. В этой стадии образуются активные частицы с ненасыщенными свободными валентностями – *СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ*. Радикалы характеризуются наличием у них неспаренных электронов и, вследствие этого, обычно химически активны.

Свободные радикалы могут образовываться, например, в результате диссоциации молекул под действием тепла или ионизирующего излучения, в электрическом разряде и т. д.

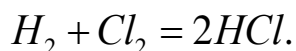
2. *ПРОДОЛЖЕНИЕ ЦЕПИ*. При этом активные частицы вступают в химическое взаимодействие с частицами исходных веществ, в результате чего образуются продукты и новые активные частицы.

3. *ОБРЫВ ЦЕПИ*. Эта стадия возможна при взаимодействии активных частиц со стенками реакционного сосуда или ингибитором. К этому же приводит их *РЕКОМБИНАЦИЯ* (взаимодействие свободных радикалов с образованием неактивных частиц) или диспропорционирование.

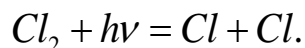
Таким образом, сущность цепного механизма реакции заключается в том, что активная частица, реагируя, порождает

ет новую реакционноспособную частицу. Процесс исчезновения и регенерации каждой активной частицы циклически повторяется много раз и создает цепь превращений.

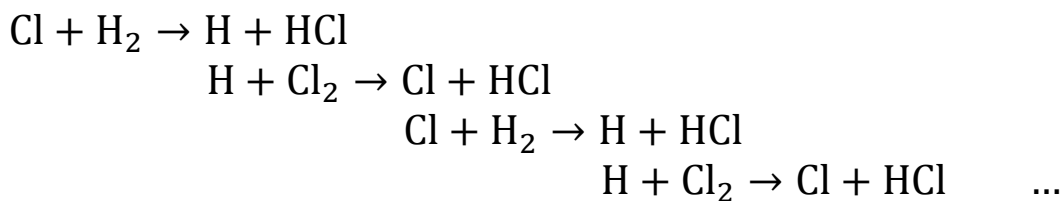
Различают неразветвленные и разветвленные цепные реакции. В *НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ* реакциях на каждую активную частицу, израсходованную в реакциях продолжения цепи, приходится одна вновь образующаяся. В качестве примера рассмотрим взаимодействие хлора с водородом, протекающее при поглощении света:



Данное стехиометрическое уравнение отражает лишь начало и конец реакции и ничего не говорит о ее механизме. Началом цепной реакции (зарождение цепи) в данном случае является взаимодействие молекулы хлора с квантом света и образование свободных радикалов (атомов хлора):



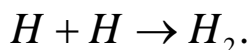
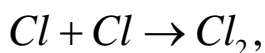
Превращение исходных веществ в конечный продукт (продолжение цепи) протекает через последовательную цепь элементарных реакций. Это можно представить следующей схемой:



Отдельные элементарные реакции, лежащие в основе цепной реакции, называют *ЗВЕНЬЯМИ ЦЕПИ*. Число звеньев цепи (*ДЛИНА* цепи) в приведенной реакции может достигать 100 тысяч, т. е. при поглощении одного кванта света может образоваться 100 тысяч молекул HCl.

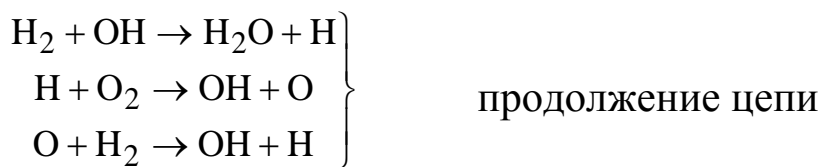
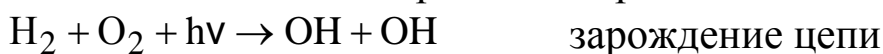
Обрыв цепи в этой реакции обычно происходит на стенках реакционного сосуда, которые забирают выделившуюся при столкновении энергию и стабилизируют частицу. Кроме того, возможна рекомбинация активных частиц в молекулу:





Скорость цепных реакций зависит от концентрации активных частиц и от длины цепей. Длина цепи, в свою очередь, зависит от размеров и формы сосуда, а также от наличия примесей в реакционной смеси.

В *РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ* одна активная частица образует две или более новых активных частиц. В свою очередь, они могут дать начало не одному, а двум или более звеньям реакции. Цепь, таким образом, разветвляется, а скорость реакции быстро нарастает, приобретая часто лавинообразный характер. Примером такой реакции может служить реакция окисления водорода кислородом:



В настоящее время цепные реакции изучены настолько хорошо, что стало возможным регулирование их скорости. Принцип регулировки основан на зависимости скорости цепных реакций от наличия примесей в реакционной смеси. Так, добавляя вещество, легко вступающее во взаимодействие с активными частицами, можно значительно увеличить число обрывов цепей и тем самым затормозить (или прекратить вообще) цепную реакцию.

Разработка теории цепных реакций является одним из крупнейших достижений химической кинетики. Большой вклад в создание этой теории внесли советские ученые во главе с академиком Н. Семеновым и английским физико-химиком С. Хиншельвудом. Им за эти исследования была присуждена в 1956 году Нобелевская премия.

Цепные реакции широко распространены. Они довольно типичны для соединений элементов первых трех периодов периодической системы, у которых преобладают двухэлектронные связи.



К цепным реакциям относится, например, процесс порчи жиров в результате окисления. Это медленно развивающаяся цепная разветвленная реакция. В результате нее в жирах и жиросодержащих продуктах появляются соединения пероксидного характера, альдегиды, кетоны и низкомолекулярные кислоты. Жиры теряют биологическую ценность и становятся непригодными к употреблению.

Исследования последних лет показали, что некоторые биохимические процессы протекают также по типу цепных реакций.

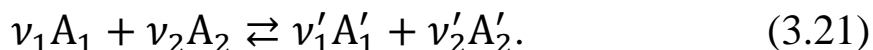
### 3.4. Химическое равновесие

#### 3.4.1. Обратимые и необратимые реакции

*ОБРАТИМОСТЬ РЕАКЦИЙ* является одной из общих и принципиальных особенностей химических процессов. Строго говоря, *ОБРАТИМЫМИ*, т. е. протекающими одновременно в прямом и обратном направлениях, являются любые химические реакции. Однако, для многих процессов обратная реакция может быть настолько медленной, что ее современными методами химического анализа трудно определить. Поэтому обратимостью реакций можно пренебречь. Эти реакции называют *ПРАКТИЧЕСКИ НЕОБРАТИМЫМИ*. К ним условно относятся те процессы, при которых исходные вещества остаются в количествах, меньших  $10^{-12} - 10^{-15}$  моль в литре (меньше  $10^{10}$  молекул). ***Практически необратимыми считают обычно реакции, в результате которых один из образующихся продуктов выводится из сферы реакции (выпадает в виде осадка или выделяется в виде газа), когда реакция сопровождается большим выделением энергии, когда образуются малодиссоциирующие соединения.***

### 3.4.2. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа равновесия

Самопроизвольное протекание обратимых химических реакций происходит до некоторого предела. Рассмотрим, например, обратимую гомогенную реакцию, описываемую стехиометрическим уравнением



По мере ее протекания концентрация реагентов будет уменьшаться, а концентрация продуктов – возрастать. Это приводит к одновременному уменьшению скорости прямой реакции и увеличению скорости обратной реакции. В конечном итоге наступит такое состояние, при котором скорость прямой реакции станет равной скорости обратной и изменение состава реакционной смеси происходить не будет. В таком случае говорят, что система находится в состоянии *ХИМИЧЕСКОГО ДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ*.

Обратим внимание на то, что химическое равновесие не является состоянием покоя, в котором отсутствует химическое превращение. Просто процесс протекает непрерывно с одинаковой скоростью в обоих направлениях, что и создает видимость покоя.

Было экспериментально установлено, что для любой реакции (3.21), обратимость которой можно зарегистрировать на опыте, функция от равновесных концентраций при  $T = \text{const}$

$$\frac{\bar{C}^{\nu'_1}(A'_1) \cdot \bar{C}^{\nu'_2}(A'_2)}{\bar{C}^{\nu_1}(A_1) \cdot \bar{C}^{\nu_2}(A_2)} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{об}}} = K \quad (3.22)$$

сохраняется постоянной независимо от состава исходной смеси. Ее называют *КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ* и обозначают  $K$ . Черта над символом концентраций означает, что это концентрации в условиях химического равновесия.

Важно заметить, что при записи выражения константы равновесия нет необходимости знать механизм процесса. Вполне достаточно знания полного стехиометрического уравнения реакции. Например, для гомогенной газовой реакции



константа равновесия может быть записана в виде

$$K = \frac{\bar{C}^2(\text{H}_2) \cdot \bar{C}(\text{O}_2)}{\bar{C}^2(\text{H}_2\text{O})}.$$

**Константа равновесия имеет простой ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ.** Из уравнения (3.22) видно, что *она количественно характеризует способность обратимой реакции протекать при данных условиях в прямом направлении.*

Константа равновесия может быть выражена через любые удобные единицы измерения концентраций и состава раствора, причем от этого зависит ее величина. Поэтому при использовании, например, молярных концентраций  $C_i$  или молярных долей  $\chi_i$  константу равновесия обозначают символом  $K_C$  и  $K_\chi$ , соответственно. Если в реакции участвуют газообразные вещества, то в выражении (3.22) можно вместо концентраций веществ ввести их парциальные давления  $P$ . В этом случае константу равновесия обозначают  $K_P$ . Так, для гомогенной газовой реакции (3.23) уравнение (3.23) можно записать:

$$K_P = \frac{\bar{P}^2(\text{H}_2) \cdot \bar{P}(\text{O}_2)}{\bar{P}^2(\text{H}_2\text{O})}.$$

В дальнейшем для жидкостей будем применять величины  $K_C$ , а для газов –  $K_P$ . Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа

$$PV = nRT,$$

легко показать, что константы  $K_P$  и  $K_C$  связаны между собой соотношением



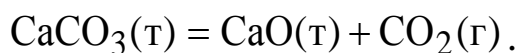
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газов в реакции.

Используя величины констант равновесия, можно производить важные расчеты. Например, зная константу равновесия и концентрацию исходных веществ, просто вычислить равновесные концентрации и, на основании этого, судить об эффективности процесса в конкретных условиях.

### 3.4.3. Химическое равновесие в гетерогенных системах

Если равновесная система *ГЕТЕРОГЕННА* и содержит какое-либо чистое твердое или жидкое вещество, то его количество *НЕ ВЛИЯЕТ* на равновесие. В качестве примера рассмотрим разложение карбоната кальция:



Выражение для константы равновесия этой реакции ( $K_c^*$ ) имеет вид:

$$K_c^* = \frac{\bar{C}(\text{CaO}) \cdot \bar{C}(\text{CO}_2)}{\bar{C}(\text{CaCO}_3)}. \quad (3.24)$$

Число молей чистого твердого вещества, приходящихся на литр его объема (т. е. концентрация), в ходе реакции практически не меняется. Поэтому в выражении (3.24) все постоянные члены (концентрации  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ ) можно перенести в левую часть и включить в константу равновесия:

$$K_c^* \cdot \frac{\bar{C}(\text{CaCO}_3)}{\bar{C}(\text{CaO})} = \bar{C}(\text{CO}_2),$$

$$K_c = \bar{C}(\text{CO}_2) \quad \text{или} \quad K_c = K_c^* \cdot \frac{\bar{C}(\text{CaCO}_3)}{\bar{C}(\text{CaO})}.$$

Таким образом, записывая выражение для констант равновесия гетерогенных процессов, мы будем исключать концентрации чистых твердых (жидких) веществ, помня, что они неявным образом входят в  $K$ , и понятие константы равновесия сохраняет смысл до тех пор, пока хотя бы один из компонентов реакции находится в фазе переменного состава.

#### 3.4.4. Связь константы равновесия с изменением энергии Гиббса

Для системы, находящейся при  $T=\text{const}$  и  $P=\text{const}$  в состоянии равновесия  $\Delta G$  равно нулю, а между изменением стандартной энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  и константой равновесия существует *ПРОСТАЯ СВЯЗЬ*:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (3.25)$$

Из выражения (3.25) следует, что константа равновесия существенно зависит от температуры.

Зная  $\Delta G_T^0$  (вычислив, используя справочные данные по уравнению (3.12)), можно по формуле (3.25) определить значение константы равновесия и равновесные концентрации компонентов реакции при данных условиях. В свою очередь, результаты, полученные при исследовании химических равновесий, можно использовать для расчета стандартных изменений термодинамических функций  $\Delta G_T^0$ ,  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$ , если они не известны из прямых калориметрических данных или их определение затруднено. Для этого необходимо объединить уравнения (3.25) и

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0.$$

В результате получим:

$$-RT \ln K_p = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (3.26)$$



Из уравнения (3.26) видно, что, зная константы равновесия при различных температурах (экспериментальные данные), можно построить график зависимости  $R \ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$  и по тангенсу угла наклона прямой найти  $\Delta H_T^0$ . Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, даст значение  $\Delta S_T^0$ .

### 3.4.5. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье и его значение

Химическое равновесие при постоянных внешних условиях (концентрации вещества, температуры, давления и т. д.) сохраняется как угодно долго. Изменение хотя бы одного из условий ведет к нарушению равновесия. В системе происходят изменения до тех пор, пока вновь не установится равновесие, отвечающее уже новым условиям.

Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается **ПРИНЦИПОМ СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ**:

*если изменить условия, при которых система находится в состоянии равновесия, то равновесие смещается в направлении, способствующем ослаблению этого воздействия.*

Принцип установил в 1884 году, обобщая частные закономерности, французский химик А. Ле Шателье.

Практическое использование принципа смещения равновесия можно рассмотреть на примере синтеза аммиака:



При этом следует отдельно обсудить влияние на состояние равновесия изменения концентраций веществ, температуры и давления.



### 3.4.5.1. Влияние изменения концентрации

В равновесной системе, согласно принципу Ле Шателье, **УВЕЛИЧЕНИЕ концентрации одного из веществ должно привести к смещению равновесия в направлении процесса, при котором количество этого вещества уменьшается.** В нашем примере (3.27) **ВВЕДЕНИЕ** дополнительного количества азота сместит равновесие в сторону прямой реакции. При этом будет уменьшаться концентрация азота, и увеличиваться выход аммиака. И, наоборот, **УМЕНЬШЕНИЕ** концентрации одного из компонентов приведет к смещению равновесия в сторону образования этого компонента. Так, уменьшение концентрации азота в системе вызовет смещение равновесия (3.27) в сторону обратной реакции. В результате чего концентрация азота будет увеличиваться, а выход аммиака – уменьшаться.

### 3.4.5.2. Влияние изменения температуры

**ПОВЫШЕНИЕ температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а ПОНИЖЕНИЕ температуры способствует его смещению в сторону экзотермической реакции.**

Процесс образования аммиака является экзотермичным, и поэтому при повышении температуры равновесие (3.27) сдвигается в сторону обратной реакции и выход аммиака уменьшается.

В равновесных реакциях, протекающих без тепловых эффектов, изменение температуры не приводит к смещению равновесия. Повышение температуры в этом случае ведет к более быстрому установлению равновесия.

Отметим, что изменение температуры влияет на величину констант равновесий практически всех реакций. **Константы равновесия экзотермических реакций при повышении температуры уменьшаются, а константы равновесия эндотермических реакций – увеличиваются.**





### 3.4.5.3. Влияние изменения давления

При изменении давления равновесие заметно смещается лишь в том случае, когда в реакции принимают участие газообразные вещества. **При УВЕЛИЧЕНИИ давления равновесие смещается в сторону реакции, которая сопровождается образованием меньшего числа молей газообразных веществ, а при ПОНИЖЕНИИ давления смещается в сторону образования большего числа молей.** Если количество молей газообразных веществ в ходе реакции не изменяется, то изменение давления не влияет на состояние равновесия.

Из уравнения (3.27) видно, что прямая реакция протекает с уменьшением объема в два раза. Поэтому увеличение давления должно способствовать образованию аммиака, а уменьшение давления – его разложению.

Из всего выше сказанного видно, что **применение принципа Ле Шателье к обратимым химическим реакциям открывает путь к управлению химическими процессами в лаборатории и в промышленности.** Так, на основании этого принципа, можно выбрать оптимальные условия синтеза аммиака, обеспечивающие его максимальный выход. Такими условиями будут высокое давление и возможно более низкая температура.

В заключение отметим, что общий принцип смещения равновесия можно применять и к таким обратимым реакциям, в которых компоненты находятся в разных агрегатных состояниях.

Следует также помнить, что **использование принципа Ле-Шателье возможно только для систем, находящихся в состоянии истинного химического равновесия.**

Закончив изучение раздела «Закономерности протекания химических процессов» Вы должны знать **ответы на следующие вопросы:**

1. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Тепловые эффекты химических реакций.



2. Закон Гесса и следствия из него. Применение закона Гесса для вычисления тепловых эффектов реакций.
3. Понятие об энтропии. Стандартная энтропия. Изменения энтропии при химических процессах.
4. Критерии самопроизвольного протекания процессов. Понятие об энергии Гиббса. Изменения энергии Гиббса при химических процессах.
5. Скорость реакций. Скорость в гомогенных и гетерогенных системах. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
6. Зависимость скорости химической реакции от концентрации компонентов. Кинетическое уравнение и константа скорости реакции. Порядок и молекулярность реакции. Закон действия масс.
7. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации.
8. Зависимость скорости химической реакции от катализатора. Гомогенный катализ. Понятие о механизме каталитических процессов. Факторы, влияющие на катализ.
9. Гетерогенный катализ. Понятие о ферментативном катализе.
10. Химическое равновесие. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Константа равновесия.
11. Связь константы равновесия с изменением энергии Гиббса.
12. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Влияние изменения температуры, давления и концентрации.

**Должны уметь:**

1. Рассчитывать тепловые эффекты реакций при стандартных условиях и  $T=298\text{ K}$ .



2. Рассчитывать изменение энтропии в результате химической реакции.
3. Рассчитывать изменение свободной энергии Гиббса и определять возможность протекания химической реакции в данных условиях.
4. Рассчитывать константу химического равновесия при заданной температуре. Определять условия оптимального протекания химической реакции.
5. Рассчитывать по уравнению Аррениуса константу скорости реакции.

## РАЗДЕЛ 4. РАСТВОРЫ

Большинство химических реакций, в том числе и тех, что лежат в основе технологических процессов на промышленных предприятиях, протекают в растворах. Более того, человечество в течение всей истории своего существования имеет дело с растворами. Без растворов вряд ли было бы возможно появление жизни на нашей планете. Все это показывает важность и необходимость изучения природы растворов, закономерностей химических процессов, протекающих в растворах.

Так что же такое растворы? Чем определяются их свойства? Прежде чем ответить на эти вопросы, рассмотрим дисперсные системы, частным случаем которых являются растворы.

### 1. Дисперсные системы

Если одно вещество измельчить до частиц определенного размера и распределить среди частиц другого вещества, то получим простейшую *ДИСПЕРСНУЮ СИСТЕМУ*. Вещество, которое обычно сильно измельчено, образует *ДИСПЕРСНУЮ ФАЗУ*, а среда, в которой оно распределено, *ДИСПЕРСИОННУЮ СРЕДУ*. Число дисперсных фаз в дисперсной системе может быть в общем случае неограниченным.

Дисперсные системы можно классифицировать по различным признакам. Наиболее часто в качестве этих признаков выбирают размер частиц дисперсной фазы или *ДИСПЕРСНОСТЬ* и агрегатные состояния дисперсной фазы и дисперсной среды.

В зависимости от *СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ* (величина, обратная поперечному размеру частиц), дисперсные системы подразделяются на *МОЛЕКУЛЯРНО-ИОННЫЕ*, размер частиц которых  $10^{-8}$  см и меньше, *КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ* с размером частиц в пределах  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  см и



**ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ** с частицами, размер которых превышает  $10^{-5}$  см.

Приведенная классификация носит несколько условный характер, так как резкой границы между этими группами дисперсных систем провести нельзя. В зависимости от степени дисперсности изменяется **УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ** (поверхность, приходящаяся на единицу объема диспергируемого вещества). Чем меньше размер частиц, тем больше удельная поверхность системы. Частицы, имеющие размеры более чем  $10^{-8}$  см, характеризуются большой удельной поверхностью и являются гетерогенными. Если размеры частицы достигают  $10^{-8}$  см, поверхность раздела исчезает. **Такие гомогенные (однофазные) дисперсные системы и называются истинными растворами** или просто **РАСТВОРАМИ**.

Классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию предложил В. Оствальд. Возможны девять вариантов сочетания агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды. Условимся обозначать состояние дисперсной системы в виде дроби, в числителе которой будем указывать агрегатное состояние дисперсной фазы, а в знаменателе – агрегатное состояние дисперсионной среды. Тогда возможные варианты можно представить так:

т/г, т/ж, т/т, ж/г, ж/ж, ж/т, г/г, г/ж, г/т.

Наиболее распространенными в природе и технике являются жидкие и газообразные дисперсные системы. Основные свойства газообразных систем изучаются в курсе физики. Поэтому ниже остановимся лишь на рассмотрении свойств жидких дисперсных систем (ж/ж, г/ж, т/ж).

## 2. Образование растворов

Молекулярно-ионные (истинные) растворы являются гомогенными дисперсными системами, имеющими частицы дисперсной фазы размерами порядка  $10^{-8}$  см. Они одновременно похожи и на механические смеси, и на индивидуальные химические соединения. От первых они отличаются тем,



что любой объем раствора обладает таким же составом и физическими свойствами, как и вся его масса. От химических соединений растворы отличаются тем, что их состав может изменяться непрерывно в зависимости от количеств взятых компонентов.

Один из компонентов раствора называют *РАСТВОРИТЕЛЕМ*, а остальные – *РАСТВОРЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ*. Обычно растворителем называют вещество, которое при растворении не меняет свое агрегатное состояние или же входит в состав раствора в преобладающем количестве.

Для объяснения свойств растворов было предложено немало различных теорий. Однако и в настоящее время общей теории растворов, способной объяснить все наблюдаемые при растворении явления и предсказать новые, не существует.

Когда учение о растворах выделилось в самостоятельный раздел химии, определились две точки зрения на природу растворов – физическая и химическая.

*ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ* были предложены С. Аррениусом и Вант-Гоффом. Согласно этой теории, процесс растворения рассматривается как чисто физический процесс равномерного распределения частиц растворяемого вещества по всему объему растворителя, который представляет собой некую индифферентную среду. При этом считали, что взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества не существует. Таким образом, растворы, согласно этой теории, представляются как однородные смеси молекул, в которых состояние растворенного вещества подобно состоянию газа.

Основоположником *ХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ* был Д. Менделеев. Он, изучая свойства водных растворов серной кислоты, этилового спирта и некоторых других веществ, пришел к выводу, что между частицами компонентов раствора существует химическое взаимодействие, приводящее к образованию соединений частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Эти соединения он назвал *ГИДРА-*

*ТАМИ*, а процесс их образования – *ГИДРАТАЦИЕЙ*. Если растворителем является не вода, то говорят о *СОЛЬВАТАХ* и *СОЛЬВАТАЦИИ*.

*СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ* растворов объединяет обе эти точки зрения, кажущиеся на первый взгляд исключаящими друг друга. Согласно этой теории, в системе при растворении одновременно происходят два процесса: распределение растворяемого вещества в объеме растворителя (физический процесс) и образование из молекул растворителя и частиц растворяемого вещества соединений переменного состава – сольватов (химический процесс).

## **2.1. Изменение термодинамических свойств при растворении веществ**

Процесс перехода веществ в раствор при растворении происходит самопроизвольно и, следовательно,  $\Delta G < 0$ . Величина  $\Delta G$  определяется, в свою очередь, изменениями энтальпии, энтропии и температурой в соответствии с уравнением:

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

Рассмотрим, как изменяются величины энтальпии и энтропии при растворении. Мы уже знаем, что процесс образования раствора можно представить состоящим из двух последовательных стадий: распределения растворяемого вещества по объему растворителя и образования сольватов. Первая стадия равнозначна фазовому переходу (плавлению при растворении кристаллических веществ, конденсации при растворении газов). Вторая – химическому процессу.

Согласно закону Гесса, изменение энтальпии при растворении вещества ( $\Delta H_p$ ) можно найти как сумму изменений энтальпий при фазовом переходе ( $\Delta H_\phi$ ) и сольватации ( $\Delta H_c$ ):

$$\Delta H_p = \Delta H_\phi + \Delta H_c$$

Изменение энтропии можно определить аналогично. При этом необходимо учесть, что, кроме вышеупомянутых про-



цессов, происходит еще и взаимное смешивание веществ ( $\Delta S_{см}$ ). Тогда можно записать:

$$\Delta S_p = \Delta S_\phi + \Delta S_c + \Delta S_{см}.$$

Процесс сольватации, как правило, сопровождается убылью энтальпии ( $\Delta H_c < 0$ ). Энтропия при этом, вследствие упорядочения микроструктуры раствора, также уменьшается ( $\Delta S_c < 0$ ).

Плавление веществ сопровождается увеличением их теплосодержания и возрастанием беспорядка в их микроструктуре. В результате этого энтальпия и энтропия системы при плавлении увеличиваются ( $\Delta H_\phi > 0$ ,  $\Delta S_\phi > 0$ ).

Конденсация газов сопровождается уменьшением теплосодержания системы, а порядок в ее микроструктуре возрастает. При этом  $\Delta H_\phi < 0$  и  $\Delta S_\phi < 0$ .

Взаимное смешивание частиц при растворении не сказывается на величине  $\Delta H$ , а энтропия системы увеличивается ( $\Delta S_{см} > 0$ ).

Суммарное изменение энтальпии при растворении газов отрицательно, так как оба слагаемые ( $\Delta H_c$  и  $\Delta H_\phi$ ) также отрицательны.

При растворении твердых веществ  $\Delta H_p > 0$ , если  $|\Delta H_c| < |\Delta H_\phi|$  и, наоборот,  $\Delta H_p < 0$ , если  $|\Delta H_c| > |\Delta H_\phi|$ . Таким образом, изменение энтальпии определяется природой растворяемого вещества и растворителя.

Вопрос о суммарном изменении энтропии при растворении значительно сложнее и ее величина, складывающаяся из трех переменных слагаемых, может быть различной.

## 2.2. Способы выражения состава растворов

Количественный состав является важной характеристикой раствора. Его можно выразить различными способами. Чаще всего это делают с помощью долей, концентраций и

физических величин. Каждый из способов имеет преимущественное применение в той или иной области науки и техники.

В тех случаях, когда речь идет об отношении массы (или объема, или количества вещества) компонента к массе (или объему, или количеству вещества) всей системы, говорят о *МАССОВОЙ ДОЛЕ* (или *ОБЪЕМНОЙ*, или *МОЛЯРНОЙ*).

Выражают долю либо дробно, либо в процентах, принимая систему за единицу или за 100 %. Полезно помнить, что доля представляет собой величину безразмерную. Этот способ количественного выражения состава раствора широко используется в технике, химической технологии, а также в тех случаях, когда молекулярная масса растворенного вещества неизвестна.

Для обозначения доли компонента приняты следующие греческие буквы:  $\omega$  (буква омега, греч.) – массовая доля,  $\varphi$  (буква фи, греч.) – объемная доля,  $\chi$  (буква хи, греч.) – молярная доля.

Например, если в 100 г раствора содержится 20 г NaCl, то в таком растворе  $\omega(\text{NaCl}) = 0,2$ .

С помощью концентрации обычно характеризуют жидкие растворы и газовые смеси. Чаще всего используются следующие виды концентрации вещества: молярная, молярная эквивалентов и массовая.

*МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВЕЩЕСТВА* ( $C$ ) – это величина, которая равна отношению количества вещества в растворе к объему раствора. Если в 1 дм<sup>3</sup> раствора содержится 2 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль} / \text{дм}^3$ . Когда формула вещества не является сложной, то можно записать и так:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ моль} / \text{дм}^3.$$

Величину, равную отношению числа молей эквивалентов вещества в растворе к объему раствора, называют *МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВА* ( $C_{\text{ЭКВ}}$ ). Если в 1 дм<sup>3</sup> раствора содержится 1,5 моль эквива-



лентов  $\text{HCl}$ , то  $C_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1,5$  моль/дм<sup>3</sup>. Молярная концентрация вещества и молярная концентрация эквивалентов вещества широко используются в химической практике и, в частности, в аналитической химии.

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВЕЩЕСТВА**  $\rho$  (буква ро, греч.) равна массе растворенного вещества, деленной на объем раствора. Например, если в 1 м<sup>3</sup> содержится 0,150 кг  $\text{KNO}_3$ , то  $\rho(\text{KNO}_3) = 0,15 \text{ кг/м}^3$ .

Часто в химических расчетах используется физическая величина, которая определяется как отношение количества растворенного вещества к массе растворителя. Эта величина называется **МОЛЯЛЬНОСТЬЮ**, она имеет размерность моль/кг и обозначается буквой  $B$ . Например, если в 1 кг растворителя содержится 2 моль  $\text{K}_2\text{S}$ , то  $B(\text{K}_2\text{S}) = 2$  моль/кг или  $B_{\text{K}_2\text{S}} = 2$  моль/кг. Отметим, что моляльность раствора не зависит от температуры, так как для ее определения не используется объем.

### 2.3. Растворимость вещества

Растворение какого-либо вещества представляет собой динамический процесс. На границе между раствором и растворяемым веществом происходят два встречных процесса. Часть частиц растворяемого вещества под действием растворителя отрывается от основной массы вещества и переходит в раствор, а часть частиц растворенного вещества из раствора возвращается обратно. Последний процесс усиливается по мере увеличения концентрации растворенного вещества в растворе. В итоге в растворе устанавливается некоторая предельная для данной температуры концентрация растворенного вещества, при которой число частиц, переходящих в раствор и уходящих из раствора в единицу времени, становится одинаковым т. е. наступает **ДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**. При этом  $\Delta G = 0$ . Образовавшийся раствор в этом слу-

чае является *НАСЫЩЕННЫМ*. Концентрацию насыщенного раствора называют *РАСТВОРИМОСТЬЮ*. Обычно растворимость выражают числом частей массы безводного вещества, насыщающим при данных условиях 100 частей массы растворителя. Это число называют *КОЭФФИЦИЕНТОМ РАСТВОРИМОСТИ*.

Растворимость при заданной температуре определяется природой растворенного вещества и растворителя, характером сил, действующих между различными компонентами раствора. Наибольшая взаимная растворимость достигается в тех случаях, когда эти силы похожи. Например, эфир (малополярное соединение) хорошо растворяется в бензоле (неполярное соединение) и ограниченно растворим в воде (полярное соединение). Вода является хорошим растворителем полярных соединений (спирты, аммиак и др.).

На процесс растворения многих веществ оказывает большое влияние *ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ*. Полярность молекул любого растворителя может быть охарактеризована величиной его *ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ*  $\epsilon$  (буква эпсилон, греч.). Она показывает, во сколько раз притяжение или отталкивание между двумя электрическими зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме. Чем более полярны молекулы растворителя, тем эта разница при прочих равных условиях больше.

Как правило, растворители с сильно полярными молекулами обладают высокой диэлектрической постоянной и хорошо растворяют вещества, являющиеся электролитами.

### 2.3.1. Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях определяется природой жидкости и газа, температурой и давлением. Если между газом и жидкостью нет химического взаимодействия, то растворимость газа обычно невелика. Например, в одном объеме воды при 18 °С растворяется 0,017 объемов азота. В этом случае в соответствии с *ЗАКОНОМ ГЕНРИ растворимость*



**газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над раствором. Математическое выражение закона:**

$$C = K \cdot P,$$

где  $C$  – молярная концентрация газа в жидкости;  $P$  – давление газа над раствором;  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы жидкости и газа.

Закон Генри строго применим для описания разбавленных растворов газов при невысоких давлениях. Для смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Газы, вступающие в химическую реакцию с растворителем ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  с водой), закону Генри не подчиняются. Их растворимость также увеличивается с повышением давления, но по более сложному закону.

С повышением температуры растворимость газов в жидкостях обычно уменьшается, так как процесс растворения экзотермичен, а при кипении газ практически полностью удаляется из раствора. Исключение составляют так называемые **АЗЕОТРОПНЫЕ** (нераздельно кипящие) растворы, в которых газы образуют прочное соединение с растворителем.

Растворимость газов также зависит и от наличия в растворе посторонних веществ. Их присутствие обычно приводит к уменьшению растворимости газов.

### **2.3.2. Растворимость жидкостей в жидкостях**

Растворение жидкости в жидкости представляет собой более сложный процесс. При смешивании двух жидкостей растворимость их друг в друге может быть **НЕОГРАНИЧЕННОЙ** и **ОГРАНИЧЕННОЙ**. Есть жидкости, которые друг в друге практически не растворяются.

К жидкостям, которые неограниченно смешиваются друг с другом, относят воду и этанол, бензол и толуол и т. д. При взаимном растворении они образуют однородный раствор.

Если обе жидкости растворяются друг в друге, но взаимная растворимость их достигает какого-то предела, то их считают ограниченно смешивающимися. Примером таких жидкостей могут служить системы эфир-вода, фенол-вода, анилин-вода и т. д. После их перемешивания наблюдается расслаивание – образуется два слоя: в случае первой системы верхний слой представляет собой насыщенный раствор воды в эфире, нижний – насыщенный раствор эфира в воде. При постоянной температуре эти слои находятся в состоянии равновесия и концентрация веществ в них строго определенная. Добавление к этой смеси некоторого количества эфира или воды приведет только к увеличению объема эфирного или водного слоя, концентрация же их не изменяется.

При нагревании взаимная растворимость жидкостей, как правило, возрастает, достигая при определенной температуре полной взаимной растворимости. Эта температура называется *КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАСТВОРЕНИЯ*.

Иногда взаимная растворимость жидкостей увеличивается при понижении температуры. Примером такой системы является смесь диэтиламина и воды. Известны и такие системы, у которых полное растворение достигается при двух критических температурах – верхней и нижней. В интервале между этими температурами жидкости растворяются друг в друге ограниченно (никотин-вода).

### 2.3.3. Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ при заданной температуре зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Вещества, имеющие атомную или металлическую кристаллическую решетку, в обычных растворителях практически не растворяются. *МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ* твердых веществ с молекулярной или ионной кристаллической решеткой состоит из трех стадий.

В качестве примера рассмотрим растворение в воде твердого NaCl, имеющего ионную кристаллическую решетку.



При погружении его в воду полярные молекулы воды ориентируются таким образом, что к иону  $\text{Na}^+$  (точнее поляризованному атому) они обращаются своими отрицательными полюсами, а к отрицательно заряженному иону  $\text{Cl}^-$  – положительными (рис. 4.1). Происходит *ЧАСТИЧНАЯ ГИДРАТАЦИЯ* этих ионов. Когда энергия связи между частично гидратированным ионом и молекулами растворителя становится больше, чем энергия связи между ионами в решетке твердого кристалла, происходит его *ОТРЫВ ОТ КРИСТАЛЛА* и переход в раствор.

Так постепенно разрушается все твердое кристаллическое вещество. Это *ПЕРВАЯ СТАДИЯ* процесса растворения.

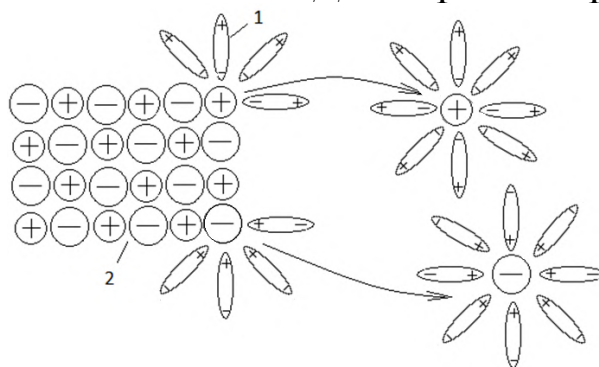


Рис. 4.1. Схема растворения твердого  $\text{NaCl}$  в воде:  
1 – дипольная молекула; 2 – твердый  $\text{NaCl}$

*ВТОРАЯ СТАДИЯ* процесса растворения заключается в осуществлении *ГИДРАТАЦИИ* тех частично сольватированных ионов, которые полностью перешли в раствор.

*ТРЕТЬЯ СТАДИЯ* растворения – это самопроизвольный *ПРОЦЕСС ДИФФУЗИИ* сольватированных ионов по всему объему растворителя.

Растворимость веществ, имеющих молекулярную кристаллическую решетку, объясняется присутствием в их молекулах полярных групп, способных сольватироваться.

Отметим, что в настоящее время еще нет единой теории, позволяющей вывести общие закономерности, характеризующие растворимость. Это связано с тем, что растворимость разных веществ по-разному зависит от природы растворителя, растворяемого вещества и температуры. Зависимость



между растворимостью и температурой обычно выражают графически в виде *КРИВЫХ РАСТВОРИМОСТИ* (рис. 4.2).

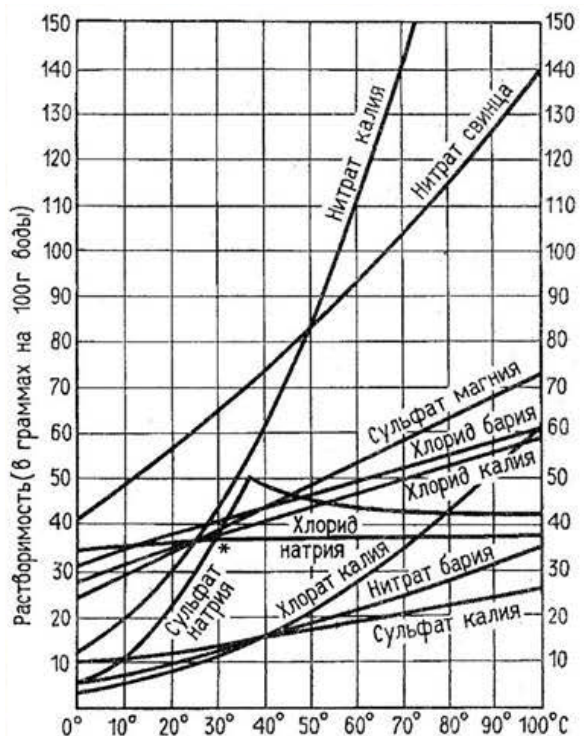


Рис. 4.2. Зависимость растворимости различных веществ в воде от температуры

В любом растворе можно выделить три различных типа взаимодействия: между частицами растворителя, частиц растворенного вещества с частицами растворителя и между частицами растворенного вещества. Первые два типа характерны для любого раствора. Третий становится существенным при значительной концентрации растворенного вещества. В разбавленном растворе при низкой концентрации растворенного вещества частицы последнего практически не встречаются друг с другом и их взаимодействие не оказывает заметного влияния на свойства раствора. Такие растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества, *НАЗЫВАЮТ ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫМИ*.

Для теории растворов понятие предельно разбавленного раствора имеет такое же значение, как для теории газов представление об идеальном газе.

По мере возрастания концентрации растворенного вещества начинают сказываться взаимодействия между частицами вещества и, следовательно, начинают исключаться простые закономерности, характерные для предельно разбавленных растворов. Однако так бывает не всегда. Есть растворы, у которых эти закономерности сохраняются и при больших концентрациях. Такие растворы называют *ИДЕАЛЬНЫМИ*. Подобные растворы образуют вещества, частицы которых не сильно отличаются друг от друга размером и химической природой. Например, идеальными растворами являются дисперсные системы, образованные бензолом и толуолом, двумя изотопами одного элемента или двумя изомерными углеводородами.

### 3. Растворы неэлектролитов

Если растворяемое вещество распределяется в растворе в виде отдельных молекул (или их ассоциатов), то вещество называют *НЕЭЛЕКТРОЛИТОМ*. Растворы неэлектролитов не способны проводить электрический ток. Примером такого раствора является раствор кислорода в воде. Ниже рассмотрим ряд важных свойств предельно разбавленных растворов неэлектролитов. К ним относятся: осмотическое давление раствора, давление насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора.

#### 3.1. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

*ОСМОСОМ* называют самопроизвольную диффузию молекул растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку\*.

---

\* *Перегородка, проницаемая только для молекул растворителя*



Явление осмоса можно наблюдать с помощью прибора, называемого *ОСМОМЕТРОМ* (рис. 4.3). Он состоит из сосуда (1) с раствором (2), закрытого снизу полупроницаемой перегородкой (3) и помещенного в стакан с растворителем (4), так, чтобы уровень жидкости в сосуде совпадал с уровнем жидкости в стакане.

Если в качестве раствора взять, например, предельно разбавленный раствор сахарозы в воде, то молекулы воды из стакана (4) будут переходить в сосуд (1). В результате уровень жидкости в сосуде (1) заметно повысится.

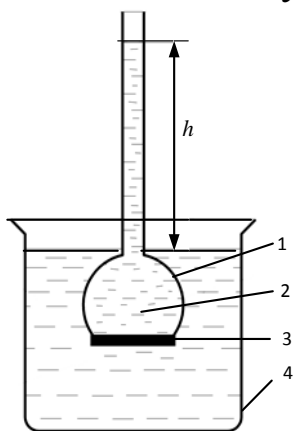


Рис. 4.3. Схема осмометра  
1 – сосуд; 2 – раствор сахарозы;  
3 – полупроницаемая перегородка;  
4 – стакан с водой

Через некоторое время подъём жидкости в сосуде прекратится и ее уровень достигнет высоты  $h$  над уровнем жидкости в стакане. Это означает, что в системе установилось состояние равновесия, при котором число молекул растворителя, диффундирующих во взаимно противоположных направлениях одинаково. Чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше молекул растворителя пройдет через полупроницаемую перегородку и, следовательно, тем больше будет высота  $h$  столба жидкости, гидростатическое давление (вес столба жидкости) которого, в конце концов, становится равным движущей силе осмоса и прекращает его.

Таким образом, раствор лишь в том случае находится в равновесии с растворителем при наличии разделяющей их полупроницаемой перегородки, если к последней со стороны раствора приложено некоторое давление, называемое *ОСМОТИЧЕСКИМ*.

В соответствии с *ЗАКОНОМ ВАНТ-ГОФФА осмотическое давление предельно разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре в газообразном состоянии занимало объем, равный объему раствора.*

Математическое выражение закона следующее:

$$\pi V = nRT ,$$

где  $\pi$  – осмотическое давление;  $n$  – число молей растворенного вещества в объеме раствора  $V$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Закон Вант-Гоффа можно записать и так:

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad \text{или} \quad \pi = CRT, \quad (4.1)$$

где  $C$  – молярная концентрация растворенного вещества.

Осмотическое давление растворов может достигать значительных величин. Так, в водных растворах при  $0^\circ\text{C}$  с молярной концентрацией вещества  $0,13 \text{ моль/дм}^3$  и  $2,2 \text{ моль/дм}^3$  оно равно, соответственно,  $2,97 \text{ атм.}$  и  $133,7 \text{ атм.}$  Осмотическое давление морской воды составляет около  $20 \text{ атм.}$

Явление осмоса широко распространено в природе. Например, стенки клеток живых организмов, являясь полупроницаемыми, пропускают одни и задерживают другие вещества. Так осуществляется обмен веществ.

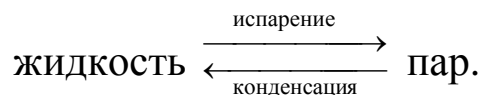
Растворы, которые имеют одинаковое осмотическое давление, называют *ИЗОТОНИЧЕСКИМИ*. Такими растворами являются, например, плазма крови и  $0,86\%$  водный раствор хлорида натрия (физиологический раствор).

В технике широко применяется *ОБРАТНЫЙ ОСМОС*. Его можно осуществить, если к раствору, находящемуся в сосуде с полупроницаемыми стенками, приложить давление большее, чем его осмотическое давление. При этом из раствора через полупроницаемую перегородку будет вытесняться растворитель. Таким образом сегодня получают более по-

ловины опресненной воды, очищают сточные воды, концентрируют молочную сыворотку и т. д.

### 3.2. Давление насыщенного пара над раствором

Рассмотрим процессы, протекающие в замкнутом сосуде, содержащем жидкость. С одной стороны, часть молекул жидкости в результате процесса испарения будет переходить в газообразную фазу, с другой – часть газообразных молекул будет в результате процесса конденсации возвращаться в жидкую фазу. Через некоторое время скорость испарения станет равной скорости конденсации, т. е. установится равновесие:



Давление пара над жидкостью пропорционально числу частиц, находящихся в газообразном состоянии. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется *НАСЫЩЕННЫМ ПАРОМ*. Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью, называется *ДАВЛЕНИЕМ НАСЫЩЕННОГО ПАРА*. Давление насыщенного пара каждого вещества есть величина постоянная при данной температуре. С повышением температуры давление насыщенного пара увеличивается. При температуре кипения давление пара равно внешнему давлению, а при температуре отвердевания\* давление пара над веществом в жидком и твердом состояниях одинаково.

Ф. Рауль, изучая растворы, экспериментально показал, что, если в жидкости растворено *НЕЛЕТУЧЕЕ* вещество, то давление насыщенного пара над раствором меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем при той же температуре. Это вызвано, с одной стороны, тем, что в рас-

---

\* Температура отвердевания – это температура, при которой начинается образование твердой фазы.



творе снижается концентрация молекул растворителя и, с другой стороны, важную роль играют силы сольватационного взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества. Эти силы больше сил сцепления между молекулами растворителя и, следовательно, будет затруднен переход молекул растворителя в газовую фазу. Число же молекул растворителя, переходящих из газовой фазы в жидкую, остается без изменения, так как поверхность раствора остается прежней. В этом случае равновесие между раствором и насыщенным паром растворителя над раствором устанавливается при более низком давлении по сравнению с давлением пара над растворителем.

Таким образом, давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем.

Чем больше концентрация раствора (чем меньше молекул растворителя в единице объема), тем меньше давление насыщенного пара (рис. 4.4).

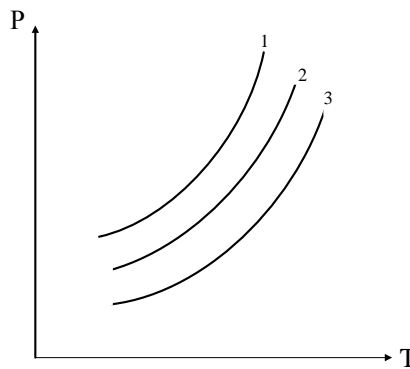


Рис. 4.4. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры:

1 – над чистым растворителем; 2 и 3 – над растворами с возрастающей концентрацией ( $c_3 > c_2$ )

Обозначим давление насыщенного пара чистого растворителя  $P^0$ , а давление насыщенного пара растворителя над раствором  $P$ . Тогда абсолютное понижение давления насы-

щенного пара растворителя над раствором будет  $(P^0 - P) = \Delta P$ .

Отношение этой разницы к давлению насыщенного пара чистого растворителя называется *ОТНОСИТЕЛЬНЫМ ПОНИЖЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА* растворителя.

В соответствии с *ПЕРВЫМ ЗАКОНОМ РАУЛЯ*: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над предельно разбавленным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества*.

Математическое выражение закона имеет следующий вид:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta P}{P^0} = \chi, \quad (4.2)$$

где  $n_1$  – число молей растворенного вещества;  $n_2$  – число молей растворителя.

Из уравнения (4.2) можно вычислить давление пара над раствором или абсолютное понижение давления пара  $\Delta P$ .

### 3.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания растворов

В прямой зависимости от давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества находятся температуры кипения и отвердевания раствора.

Действительно, так как давление пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем, то для того, чтобы раствор закипел и давление пара растворителя над раствором стало равным атмосферному, его необходимо нагреть до температуры более высокой, чем температура кипения растворителя.

Сказанное можно проиллюстрировать с помощью *ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ* воды и водного раствора неэлектро-



лита (рис. 4.5). Такие диаграммы получают экспериментальным путем.

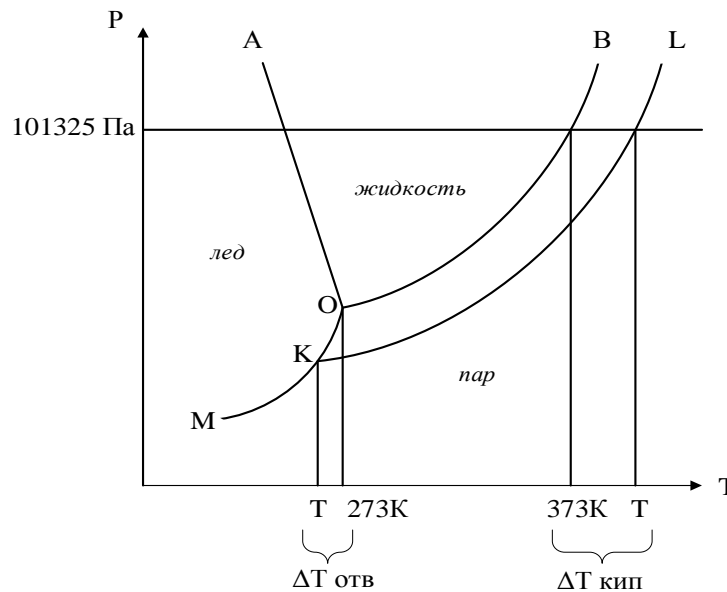


Рис. 4.5. Диаграмма состояния воды и водного раствора неэлектролита

Кривая ОВ, отвечающая равновесию жидкой чистой воды и ее пара, в случае раствора сместится вниз (кривая KL) и будет располагаться параллельно кривой ОВ. Из диаграммы видно, что кипение раствора будет достигаться при более высокой температуре.

Для отвердевания раствора последний должен быть охлажден до температуры ниже 273 К (0 °С) на величину  $\Delta T_{\text{отв}}$ , при которой раствор и выкристаллизовавшийся лед имеют одинаковое давление пара (точка К).

Процессы кипения и отвердевания растворов были детально изучены Раулем. Он установил закон, впоследствии названный **ВТОРЫМ ЗАКОНОМ РАУЛЯ: повышение температуры кипения или понижение температуры отвердевания предельно разбавленных растворов прямо пропорционально его моляльности.**

Таким образом, можно записать:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot B, \quad \Delta T_{\text{отв}} = K_{\text{кр}} \cdot B. \quad (4.3)$$

Коэффициенты пропорциональности  $K_{эб}$  и  $K_{кр}$  называются, соответственно, *ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКОЙ* и *КРИОСКОПИЧЕСКОЙ* постоянной. Они не зависят от природы растворенного вещества и характеризуют лишь растворитель. Для воды эти постоянные имеют значения:  $K_{эб}=0,52$ ;  $K_{кр}=1,86$ .

Понижение температуры отвердевания растворов широко используется для приготовления так называемых антифризов. Они не замерзают при низких температурах и поэтому используются для охлаждения двигателей в условиях Севера. Если такие растворы сильно охладить, то можно их использовать как хладоносители и подавать по трубам к месту потребления холода (растворы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , этиленгликоля).

Понижение температуры отвердевания растворов имеет большое значение и для живых организмов. Так, клеточный сок растений представляет собой водный раствор и его температура замерзания лежит ниже нуля, поэтому многие растения не погибают при умеренно низких температурах.

### 3.4. Определение молекулярной массы растворенного вещества

Измерения  $\pi$ ,  $P$ ,  $T_{\text{кип.}}$ ,  $T_{\text{отв.}}$  раствора позволяют решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. В частности, можно легко определить молекулярную массу растворенного вещества. Чаще всего для этого используют измерения  $T_{\text{кип.}}$  и  $T_{\text{отв.}}$ . Метод исследования, основанный на измерении понижения температуры отвердевания растворов, называют *КРИОСКОПИЧЕСКИМ*, а метод, основанный на измерении повышения температуры кипения растворов – *ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКИМ*.

В лабораторной практике криоскопический метод нашел значительно большее распространение, т. к. измерять температуры отвердевания растворов значительно проще и безопаснее. Особенно этот метод удобен для изучения органиче-



ских соединений. Исследуемое вещество обычно растворяют в бензоле и с помощью точного термометра (термометр Бекмана) определяют  $T_{\text{отв.}}$  раствора. Температура отвердевания чистого бензола известна, и поэтому легко найти  $\Delta T_{\text{отв.}}$  раствора.

Если раствор был приготовлен путем растворения  $g$  граммов вещества в  $G$  граммах растворителя, то моляльность его

$$B = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G},$$

где  $M$  – молярная масса растворенного вещества.

Подставив значение  $B$  в уравнение второго закона Рауля, получим:

$$\Delta T_{\text{отв.}} = K_{\text{кр}} \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G}.$$

Отсюда легко найти значение молярной массы растворенного вещества:

$$M = K_{\text{кр}} \frac{g \cdot 1000}{\Delta T_{\text{отв.}} \cdot G}.$$

Молекулярная масса растворенного вещества  $M_r$  равна по величине найденной молярной массе вещества ( $M$ ).

#### 4. Растворы электролитов

**ЭЛЕКТРОЛИТЫ** – это вещества, растворы и расплавы которых содержат электрически заряженные частицы – **ИОНЫ** (анионы и катионы).

Важной особенностью растворов электролитов является способность проводить электрический ток. В отличие от металлов – **ПРОВОДНИКОВ ПЕРВОГО РОДА** с электронной проводимостью, электролиты относятся к **ПРОВОДНИКАМ ВТОРОГО РОДА**. Если приложить к электрически нейтральному раствору электролита постоянное напряжение, то положительно заряженные ионы будут перемещаться к отрица-

тельно заряженному катоду, а отрицательно заряженные ионы – к положительному аноду, т. е. через раствор пойдет электрический ток.

Способность раствора электролита проводить электрический ток характеризуют *УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬЮ* – электропроводностью столба раствора в 1 см<sup>3</sup>, помещенного между электродами, находящимися на расстоянии 1 см. Опытным путем обычно определяют не электропроводность, а электрическое сопротивление. Электропроводность является величиной, обратной сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho},$$

где  $\kappa$  (буква каппа, греч.) – удельная электропроводимость;  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление.

При разбавлении раствора удельная электропроводимость уменьшается, т. к. уменьшается концентрация электролита.

Критерием для классификации электролитов является его полная или частичная диссоциация.

Если электролит в растворе диссоциирован нацело, т. е. находится только в виде ионов, то его называют *НЕАССОЦИИРОВАННЫМ*, или *СИЛЬНЫМ*. Примером таких электролитов в предельно разбавленных растворах являются хорошо растворимые в воде соли (NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub> и др.).

К группе *АССОЦИИРОВАННЫХ* относятся все остальные электролиты. Они, в свою очередь, делятся на три подгруппы.

К первой подгруппе относятся электролиты, которые в растворах находятся в виде ионов и недиссоциированных молекул. Эти электролиты называются *СЛАБЫМИ*. Например, аммиак в водном растворе.

Вторая подгруппа – это электролиты, которые в растворах существуют как в виде простых ионов, так и в виде *АССОЦИАТОВ* (объединений ионов, обусловленных электрическим взаимодействием). Эти электролиты называют *ИОННЫМИ АССОЦИАТАМИ*.

К третьей подгруппе относятся *КОМПЛЕКСЫ* различного типа. В их растворах, наряду с простыми ионами, имеются *КОМПЛЕКСНЫЕ ЧАСТИЦЫ*.

Следует иметь в виду, что деление электролитов на разные подгруппы в значительной мере условно. В зависимости от условий (концентрации раствора, температуры, давления, природы растворителя) один и тот же электролит может относиться к разным подгруппам. Например, хлороводород в предельно разбавленном водном растворе – неассоциированный электролит, в достаточно концентрированном растворе – ионный ассоциат, а растворенный в безводной уксусной кислоте – слабый электролит.

#### 4.1. Теория электролитической диссоциации Аррениуса

Широкая экспериментальная проверка законов Вант-Гоффа и Рауля показала, что растворы многих веществ им не подчиняются. Так, вычисленные значения осмотического давления, повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания растворов этих веществ всегда оказывались заниженными по сравнению с полученными опытным путем. В связи с этим, Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент  $i$ , показывающий, во сколько раз расчетные значения этих величин ниже опытных

$$i = \frac{\pi_{\text{оп}}}{\pi_{\text{расч}}} = \frac{\Delta P_{\text{оп}}}{\Delta P_{\text{расч}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип (оп)}}}{\Delta T_{\text{кип (расч)}}} = \frac{\Delta T_{\text{отв (оп)}}}{\Delta T_{\text{отв (расч)}}}.$$

Коэффициент  $i$  называют *ИЗОТОНИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ*. При его введении в уравнения Вант-Гоффа и Рауля получили соотношения, пригодные для описания свойств разбавленных растворов таких веществ (солей, кислот и оснований):

$$\pi = i \cdot CRT, \quad \frac{P^0 - P}{P^0} = i \cdot \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right),$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{эб}} B, \quad \Delta T_{\text{отв}} = i \cdot K_{\text{кр}} B. \quad (4.4)$$

Коэффициент  $i$ , физический смысл которого Вант-Гофф не выяснил, зависит от природы раствора и его концентрации и всегда больше единицы.

Отмеченные выше отклонения свойств раствора нельзя объяснить ничем иным, кроме как увеличением числа частиц растворенного вещества. Впервые это сделал С. Аррениус в своей *ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ* (ионизации), предложенной в 1887 году. Основные положения этой теории следующие:

1. Электролиты в момент растворения распадаются на ионы, т. е. подвергаются диссоциации (ионизации).

2. Диссоциация является неполной, при этом молекулы и ионы находятся в динамическом равновесии, к которому применим закон действующих масс, выраженный через концентрации этих молекул и ионов в растворе.

3. Наличие ионов в растворе определяет его электропроводность.

Дополняя теорию электролитической диссоциации, И. Каблуков в 1891 году доказал, что ионы в растворе могут вступать во взаимодействие с молекулами растворителя, образуя сольваты. Сольватация ионов препятствует обратному соединению ионов в молекулы. Таким образом, в водных растворах диссоциация происходит под влиянием полярных молекул растворителя. Силы электростатического взаимодействия и силы теплового движения молекул растворителя обеспечивают перевод частиц из кристалла в раствор. Следовательно, важнейшим фактором, определяющим диссоциацию, является полярность молекул растворителя.

С точки зрения Аррениуса, электролиты распадаются не полностью, и для оценки полноты электролитической диссоциации он ввел понятие «*СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ*» ( $\alpha$ ). Величина  $\alpha$  показывает, какая

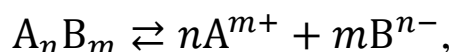
доля внесённых в раствор молекул распалась на ионы и выражается в процентах или в долях единицы, если общее число молекул растворённого вещества взять за единицу.

В рамках теории Аррениуса становится понятен физический смысл поправочного коэффициента Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате электролитической диссоциации. Степень диссоциации и изотонический коэффициент связаны соотношением:

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1),$$

где  $v$  – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

Согласно теории Аррениуса в растворах устанавливается равновесие между ионами и молекулами. Если процесс диссоциации записать в виде



то его количественно можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[A^{m+}] \cdot [B^{n-}]}{[A_n B_m]}, \quad (4.5)$$

где  $[A^{m+}]$ ,  $[B^{n-}]$ ,  $[A_n B_m]$  – равновесные молярные концентрации ионов и молекул в растворе.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса позволила объяснить закономерности, которые казались отклонениями от законов Вант-Гоффа и Рауля. Она сыграла большую роль в развитии учения о растворах.

Исходя из этой теории, можно рассматривать и обосновывать понятия «кислота» и «основание», ионные реакции, ступенчатую диссоциацию, принцип действия индикаторов и т. д. Однако экспериментальная проверка этой теории показала, что она достаточно точно описывает только предельно разбавленные растворы слабых электролитов. В случае применения теории Аррениуса к растворам с высокими концентрациями слабого электролита или к растворам неассоцииро-



ванных электролитов (сильных) выводы теории противоречат экспериментальным данным.

Дальнейшие исследования привели к разработке современной теории электролитов.

#### 4.2. Современная теория электролитов

При изучении достаточно концентрированных растворов слабых электролитов было обнаружено, что экспериментально найденные значения  $\pi$ ,  $P$ ,  $\Delta T_{\text{кип}}$ ,  $\Delta T_{\text{отв}}$  меньше, чем рассчитанные теоретически в соответствии с законами Вант-Гоффа и Рауля (4.4). Опыт показывает, что к ним не применим и закон действующих масс (4.5).

Аналогичная картина наблюдается и при исследовании даже разбавленных растворов сильных электролитов. Так, для водных растворов хлорида натрия, который полностью распадается на ионы, следовало бы ожидать, что изотонический коэффициент  $i = 2$ . Однако этого не наблюдается. Только в предельно разбавленных растворах NaCl значение  $i$  приближается к двум.

Одной из основных причин, обусловивших недостатки классической теории Аррениуса, является то, что в ней учитывались только силы теплового характера. Между тем, наличие заряда у движущихся частиц требует учета вклада, связанного с потенциальной энергией.

В реальном растворе электролита ионы взаимодействуют благодаря наличию значительных электростатических сил. Взаимодействие усиливается с ростом концентрации электролита в растворе. При этом каждый ион в растворе окружается противоположно заряженными ионами. Однако этому противодействует хаотическое тепловое движение ионов, приводящее к их беспорядочному распределению. Эти противоположные тенденции обуславливают образование около каждого иона своеобразной *ИОННОЙ АТМОСФЕРЫ*. Каждый ион, входящий в ионную атмосферу, в свою очередь, сам является центром своей ионной атмосферы. При этом ионы

сольватируются, что отражается как на свойствах ионов, так и на свойствах самих молекул растворителя (рис. 4.6).

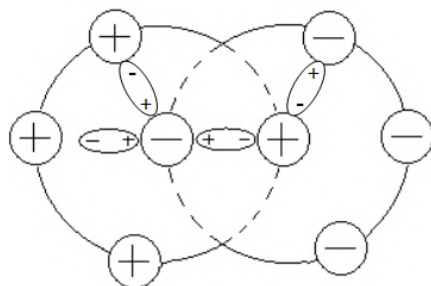
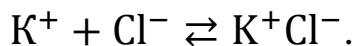


Рис. 4.6. Схема ионной атмосферы

Такое взаимодействие ионов растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя вызывает уменьшение скорости их движения в электрическом поле, что ведет к понижению электропроводности, а также уменьшает осмотическое давление раствора, величину  $\Delta T_{\text{кип.}}$ ,  $\Delta T_{\text{отв}}$  и т. д. Создается впечатление, что в растворе находится меньше ионов, чем на самом деле. При разбавлении растворов электролитов ионная атмосфера становится более диффузной, так как силы теплового характера начинают превалировать над электростатическими силами. Поэтому разбавленные растворы электролитов сравнительно хорошо описываются классической теорией.

В растворах сильных электролитов взаимодействие ионов приводит еще и к их *АССОЦИИИ*. Последняя возрастает по мере увеличения концентрации раствора. В простейшем случае ассоциат представляет так называемую *ИОННУЮ ПАРУ*. Ионная пара отличается от ионной молекулы тем, что в ионной паре сохраняется сольватная оболочка ионов. Поэтому расстояние между ионами в ней значительно больше, чем в молекуле, а силы взаимодействия меньше. Природа связи в ионных ассоциатах электростатическая. Образование простейших ионных ассоциатов из исходных ионов в растворе хлорида калия можно схематически представить следующим образом:



Оказалось, что если учесть все протекающие в растворах электролитов процессы (взаимодействия ионов растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя, образование ионных ассоциатов), то уравнения законов Генри, Вант-Гоффа, Рауля, действующих масс, описывающих свойства идеальных растворов, будут справедливы и для реальных растворов электролитов. Этот учет осуществляется путем замены величин концентраций в уравнениях перечисленных законов на так называемые «*АКТИВНОСТИ*». Величина активности обозначается буквой  $a$ . Она связана с величиной концентрации  $C$  простым соотношением:

$$a = \gamma \cdot C,$$

где  $\gamma$  – *КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ*.

Понятие активности было введено Г. Льюисом в 1907 году. Активность является величиной, при использовании которой в уравнениях для идеальных систем вместо концентрации, делает их применимыми к реальным растворам. Активность количественно отражает взаимодействие ионов между собой и с молекулами растворителя, но не раскрывает механизма их взаимодействий. Это лишь удобный прием, позволяющий определять свойства реальных растворов.

Значения  $\gamma$ , необходимые для расчета  $a$ , могут быть найдены опытным путем различными физико-химическими методами (оптическая спектроскопия, измерения электропроводности, растворимости, электродвижущей силы, осмотического давления и т. д.). Однако сделать это очень сложно и трудоемко. Кроме того, необходимо отметить, что величину коэффициентов активности отдельных ионов опытным путем определить нельзя, так как всегда результат получается для электролита в целом. Поэтому вводится понятие *СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ*  $\gamma_{\pm}$  и *СРЕДНЕЙ АКТИВНОСТИ*  $a_{\pm}$ . Для электролита АВ



$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}} \qquad a_{\pm} = \sqrt{a_{+} \cdot a_{-}} .$$

Коэффициент активности, как правило, бывает меньше единицы. При очень большом разбавлении раствора, когда силы межионного взаимодействия практически отсутствуют, коэффициент активности становится равным единице. В этом случае  $a \approx C$ . В растворах сильных электролитов  $a \approx C$  при концентрациях меньше чем  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Необходимо отметить, что в очень концентрированных растворах некоторых электролитов  $\gamma$  может быть больше 1 и его величина может расти при увеличении концентрации. Это объясняется дегидратацией ионов. Ионы, частично или полностью лишенные гидратной оболочки, становятся более подвижными, и активность оказывается выше действительной концентрации ионов.

В водных растворах коэффициент активности электролита зависит, в основном, от величин концентраций и зарядов всех присутствующих ионов. Для характеристики этой зависимости Льюис ввел понятие об ионной силе раствора электролита.

*ИОННОЙ СИЛОЙ РАСТВОРА* называется величина (I), равная полусумме произведений концентраций (C) каждого из присутствующих в растворе ионов на квадрат их заряда (z), т. е.

$$I = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + C_3 z_3^2 + \dots C_n z_n^2) \quad \text{или}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} C_i z_i^2 .$$

Одна и та же ионная сила раствора может быть создана различными электролитами. Например, один литр раствора, содержащий 0,1 моль CaCl<sub>2</sub> и 0,1 моль HCl, характеризуется ионной силой:

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,4 \text{ моль/дм}^3 .$$

Такую же ионную силу можно создать 0,1 моль  $\text{ZnCl}_2$  и 0,1 моль  $\text{KCl}$ , содержащимися в  $\text{дм}^3$  раствора.

С увеличением концентрации раствора электролита количество ионов в растворе возрастает. Это приводит к увеличению ионной силы раствора и уменьшению коэффициента активности, а следовательно, и к уменьшению активности.

П. Дебаем и Э. Гюккелем была создана *ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ*, объясняющая свойства электролитов. Она основана на положении о том, что ионы распределены в объеме раствора не хаотически, а в соответствии с законами кулоновского взаимодействия. Математический аппарат этой теории весьма сложен. Приведем лишь одно из выражений для расчета коэффициента активности

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_1z_2\sqrt{I},$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от диэлектрической постоянной растворителя и температуры. Для водных растворов при  $25^\circ\text{C}$  и  $A=0,50$ :

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5z_1z_2\sqrt{I}.$$

Из этой формулы следует, что чем больше ионная сила раствора, тем меньше коэффициент активности его ионов. Если ионные силы двух растворов равны, то коэффициенты активности ионов, имеющих одинаковый заряд, также одинаковы.

Таким образом, в основе современной теории электролитов лежат следующие общие положения:

1. Электролиты в растворах диссоциируют на ионы.
2. Слабые электролиты диссоциируют частично, сильные – полностью.
3. В растворах электролитов существенное значение имеют силы электростатического взаимодействия. Их учет осуществляется через коэффициент активности.
4. Равновесие между ионами и молекулами или ионными ассоциатами в растворе может быть количественно описано константой равновесия, выраженной через их активности.

5. Наличие ионной атмосферы ионов обуславливает величину электропроводности раствора и влияние на последнюю различных факторов.

Современная теория электролитов, базирующаяся на работах П. Дебая и Э. Гюккеля, основана на чисто физических представлениях и ряде допущений. Она не учитывает взаимодействия химического характера, которые в растворах электролитов несомненно также имеют место. Поэтому эта теория сравнительно хорошо описывает свойства растворов с концентрациями, не превышающими  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ . При более высоких концентрациях она не в состоянии объяснить опытный материал.

#### **4.3. Равновесия и обменные реакции в водных растворах электролитов**

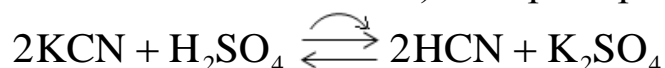
Учитывая широкое распространение водных растворов электролитов в природе и технологических процессах, рассмотрим более подробно имеющие в них место равновесия и обменные реакции. Последние принято отображать в виде *МОЛЕКУЛЯРНО-ИОННЫХ УРАВНЕНИЙ*. При этом сильные электролиты необходимо записывать в виде отдельных составляющих их ионов, а слабые электролиты, газы, мало-растворимые соединения – в виде молекул.

Полезно также помнить, что к сильным электролитам в водных растворах относятся почти все простые соли, кроме, например,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , многие соли с комплексными ионами, сильные кислоты, такие как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ , гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, некоторые неорганические кислоты и многие гидроксиды, такие как  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , комплексные ионы и вода.

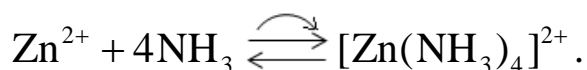
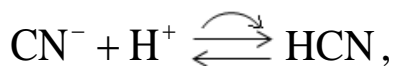
### 4.3.1. Условия смещения ионных равновесий

В растворах электролитов реагирующими частицами являются ионы, точнее гидратированные ионы. К ионным реакциям относятся процессы обмена ионами между электролитами. Эти реакции, как правило, протекают с большой скоростью. В них обычно равновесие смещается:

1) в сторону образования *МАЛОДИССОЦИИРУЮЩИХ* частиц (в том числе и комплексных). Например:

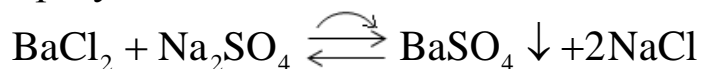


или в молекулярно-ионной форме:

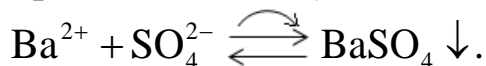


В результате получают малодиссоциирующие частицы HCN и  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Направление смещения равновесия условно показывают стрелкой  $\curvearrowright$ , помещенной над знаком  $\rightleftharpoons$ ;

2) в сторону образования *ТРУДНО РАСТВОРИМЫХ* веществ. Такая реакция протекает, например, между растворимой солью бария и каким-либо растворимым сульфатом. В результате образуется осадок  $\text{BaSO}_4$ :



или в молекулярно-ионной форме

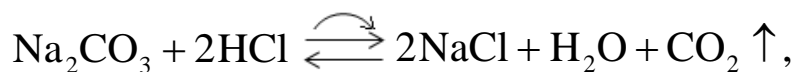
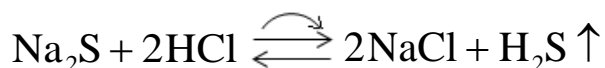


Концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  после взаимодействия эквивалентных количеств исходных солей составляет приблизительно  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, то есть реакция протекает практически до конца;

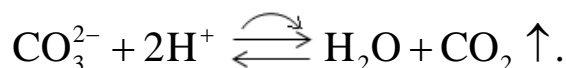
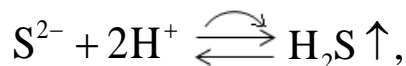
3) в сторону образования *ГАЗООБРАЗНЫХ* продуктов. В качестве примеров могут служить следующие реакции:







а в молекулярно-ионном виде



Такие реакции протекают практически необратимо, если образующие газы удаляются из сферы реакции. Если этого нет, то для ответа на вопрос о том, в какой реакции происходит более полное смещение равновесия, следует сопоставить константы равновесия кислот, а также растворимость получающихся газов в воде.

Анализ рассмотренных случаев полного или частичного смещения ионных равновесий позволяет проследить общую тенденцию, характеризующую поведение ионов в растворах, установить закономерности, характерные для ионных реакций. Последние можно сформулировать следующим образом:

1. Ионная реакция будет обратимой, если среди исходных и образующихся веществ есть малодиссоциирующие, малорастворимые или газообразные.

2. Равновесие такой реакции смещается в направлении наиболее полного связывания ионов (их наименьшей концентрации в растворе).

Эти закономерности позволяют объяснить, почему в одних случаях образуются малодиссоциирующие соединения, а в других – усиливается их диссоциация, при каких условиях происходит переход в раствор малорастворимых соединений и тому подобные факты.

### 4.3.2. Равновесие в растворах слабых электролитов

При растворении слабого электролита в растворе устанавливается равновесие между непродиссоциировавшими молекулами и сольватированными ионами.

Например, уравнение процесса диссоциации HCN в воде можно записать следующим образом:



Коэффициенты  $n$  и  $m$  меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы сольватов не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнениях химических реакций сольватированные ионы обычно условно записывают так:



В растворе слабого электролита преобладают непродиссоциировавшие молекулы, то есть равновесие смещено влево.

Процесс электролитической диссоциации удобно характеризовать, как и любой другой равновесный процесс, константой химического равновесия, которую в данном случае называют *КОНСТАНТОЙ ДИССОЦИАЦИИ*. В нашем примере константа диссоциации  $K_d$ , согласно закону действующих масс, равна:

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}}{a_{\text{HCN}}},$$

где  $a_{\text{H}^+}$ ,  $a_{\text{CN}^-}$  и  $a_{\text{HCN}}$  — активности частиц.

Учитывая, что в растворе слабого электролита концентрации ионов невелики, можно пренебречь небольшим отличием коэффициентов  $\gamma_{\pm}$  от единицы и получить следующее выражение закона действующих масс:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}, \quad (4.6)$$

где  $[H^+]$ ,  $[CN^-]$  и  $[HCN]$  – равновесные молярные концентрации частиц.

В отличие от степени диссоциации  $\alpha$ , константа диссоциации зависит только от природы электролита и температуры. Чем больше значение  $K_d$  для данного электролита, тем лучше он диссоциирует на ионы. Для каждого слабого электролита значение  $K_d$  постоянно при определенной температуре и может быть найдено в справочнике.

Константа и степень электролитической диссоциации количественно взаимосвязаны. Если исходная молярная концентрация слабого электролита равна  $C$ , то:

$$[H^+] = [CN^-] = C \cdot \alpha.$$

Концентрация недиссоциированных молекул

$$[HCN] = C - C \cdot \alpha = C(1 - \alpha).$$

Подставив эти значения в (4.6), получим

$$K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (4.7)$$

Уравнение (4.7) получено для бинарных электролитов, т. е. для электролитов, диссоциирующих на два иона. Для электролитов других типов уравнение будет иметь иной вид.

При очень малой степени диссоциации ( $\alpha \ll 1$ ) выражение  $1 - \alpha$  близко к 1 и, следовательно,

$$K_d \approx C \cdot \alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Полученная формула является математическим выражением *ЗАКОНА РАЗБАВЛЕНИЯ*, впервые сформулированного В. Оствальдом. Она выражает зависимость степени диссоциации слабого электролита от его концентрации.

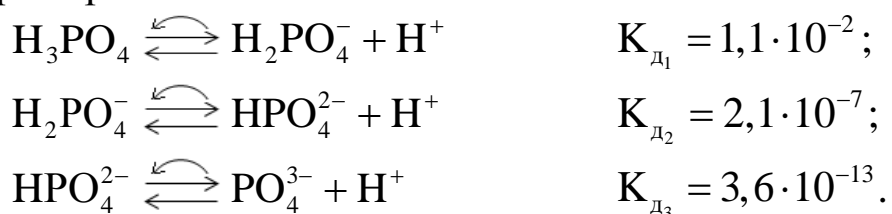
Степень диссоциации уменьшается при увеличении концентрации электролита. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации растет вероятность рекомбинации гидратированных ионов в молекулы. Наоборот, при уменьшении концентрации электролита степень его диссоциации растет.

На степень диссоциации слабого электролита существенно влияет добавление к его раствору другого электролита, имеющего одноименный ион в своей молекуле. Так, если к рассматриваемому раствору добавить небольшое количество HCl или NaCN, то в растворе значительно увеличится число ионов  $H^+$  или  $CN^-$  и равновесие в соответствии с принципом Ле-Шателье сместится влево.

Следовательно, добавление к раствору одного электролита раствора другого электролита с одноименным ионом уменьшает степень диссоциации первого электролита до тех пор, пока не восстановится прежнее значение константы диссоциации. К изменению  $\alpha$  также приводит разбавление растворов, или, наоборот, их концентрирование.

#### 4.3.3. Диссоциация многоосновных кислот, многокислотных оснований и солей

Диссоциация слабых кислот и оснований, содержащих несколько атомов водорода или гидроксогрупп, происходит *СТУПЕНЧАТО*, через несколько последовательных стадий, например:



Каждая такая стадия характеризуется константой диссоциации и степенью диссоциации. Поэтому в водном растворе в целом существует сложная система взаимосвязанных равновесий. Способность многоосновных кислот и многокислотных оснований к ступенчатой диссоциации объясняет образование кислых и основных солей.

При последовательной диссоциации константа равновесия каждой последующей стадии значительно меньше, чем предыдущей. В случае  $H_3PO_4$  на каждой последующей ста-

дии диссоциация становится примерно в 100000 раз меньше, чем на предыдущей.

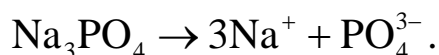
Гидроксиды многих металлов в водных растворах могут диссоциировать, и по кислотному, и по основному типу. Примером может служить диссоциация гидроксида цинка:



В кислой среде равновесие сдвигается вправо, в щелочной – влево.

Соединения, которые в зависимости от условий проявляют как кислотные, так и основные свойства, называются *АМФОТЕРНЫМИ*. К амфотерным электролитам относятся  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и многие другие.

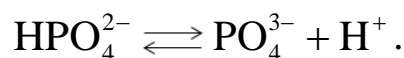
Средние соли диссоциируют в растворе нацело и существуют в растворе в виде гидратированных ионов или их ассоциатов. Например:



Кислые соли при электролитической диссоциации образуют катионы металлов и многоатомные анионы. Так,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в водном растворе вначале диссоциирует нацело:



Затем анион  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  диссоциирует ступенчато:



Основные соли ведут себя в растворах аналогично.

#### 4.3.4. Диссоциация воды. Водородный показатель. Индикаторы

Химически чистая вода является слабым электролитом. Процесс ее диссоциации можно описать упрощенным уравнением:



В действительности ионы в растворе находятся в гидратированном состоянии. Гидратированный ион водорода представляет собой кластер  $H_9O_4^+$  ( $H^+ \cdot 4H_2O$ ). Гидроксид-ион прочно связан с тремя молекулами и образует комплексный ион  $H_7O_4^-$  ( $OH^- \cdot 3H_2O$ ).

Константа диссоциации воды при 25 °С:

$$K_d = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Степень диссоциации воды очень мала ( $1,7 \cdot 10^{-9}$ ) и поэтому можно считать, что  $a=C$ .

Тогда:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (4.8)$$

По этой же причине равновесную концентрацию недиссоциированных молекул воды можно приравнять к общей концентрации воды и считать ее постоянной величиной, равной  $1000/18=55,5$  моль/дм<sup>3</sup>. Объединив постоянные в уравнении (4.8) и обозначив их произведение  $K_{H_2O}$ , получим:

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (4.9)$$

или при  $t=25$  °С

$$55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = [H^+] \cdot [OH^-],$$

$$10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-].$$

В общем случае  $K_{H_2O} = a_{H^+} a_{OH^-}$ . Из этого уравнения следует, что для воды, а также любого водного раствора произведение активностей ионов  $a_{H^+}$  и  $a_{OH^-}$  — есть величина постоянная. Эту величину называют *ИОННЫМ ПРОИЗВЕДЕНИЕМ ВОДЫ*. Она не зависит от активностей ионов водорода и гидроксид-ионов и постоянна при данной температуре. Из уравнения видно, что увеличение активности водородных ионов вызывает соответствующее уменьшение активности гидроксид-ионов и наоборот. Равновесие между ионами  $H^+$  и

ОН<sup>-</sup> существует не только в воде, но и во всех водных растворах.

В чистой воде или нейтральном растворе при 25 °С

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

В кислой среде  $a_{H^+} > 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> ( $a_{OH^-} < 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>), а в щелочной, наоборот  $a_{H^+} < 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> ( $a_{OH^-} > 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>). Следует обратить внимание на то, что величины  $a_{H^+}$  и  $a_{OH^-}$  не могут быть равными нулю, так как  $K_{H_2O} \neq 0$ .

Для удобства пользуются не активностями ионов, а *ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ ЛОГАРИФМАМИ АКТИВНОСТЕЙ*, обозначаемыми символами рН и рОН:

$$pH = -\lg a_{H^+} \qquad pOH = -\lg a_{OH^-}.$$

Обычно для характеристики кислотности растворов применяют величину рН, называемую *ВОДОРОДНЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ*.

Для нейтральных растворов рН=7, для кислых растворов рН<7, для щелочных рН>7. Изменение рН на единицу соответствует изменению концентрации водородных ионов в десять раз. Если  $a_{H^+} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, то рН=0, при  $a_{H^+} = 10$  моль/дм<sup>3</sup> рН достигает значение -1. В щелочном растворе с  $a_{OH^-} = 1$  моль/дм<sup>3</sup> рН=14, а при  $a_{OH^-} = 10$  моль/дм<sup>3</sup> рН=15.

В аналитической практике редко приходится работать с растворами, рН которых выходит из интервала 1÷14.

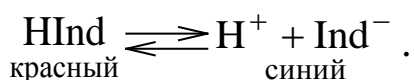
В случае более кислых или щелочных растворов значениями рН, как правило, не пользуются и характеризуют кислотность содержанием кислоты или щелочи в растворе.

При расчетах рН можно использовать молярные концентрации. Это допустимо для предельно разбавленных растворов, в которых активности практически равны концентрациям ионов.

Водородный показатель измеряют различными способами. Сравнительно быстро, но приблизительно, можно определить рН с помощью специальных веществ – кислотно-



основных *ИНДИКАТОРОВ*. Обычно эти вещества являются слабыми органическими кислотами или основаниями. Особенностью индикаторов является то, что их растворы способны изменять окраску в зависимости от pH. Пусть индикатор имеет формулу HInd, где Ind – органический радикал. Тогда в растворе такого индикатора установится равновесие:



Например, в воде (нейтральная среда) такой индикатор как лакмус имеет синюю окраску. При добавлении к его водному раствору капли кислоты равновесие, в соответствии с принципом Ле-Шателье, сместится влево и раствор покраснеет, при добавлении капли щелочи равновесие сместится вправо и раствор приобретет синюю окраску. Аналогично действуют и другие индикаторы (метилоранж, фенолфталеин и т. д.). Они отличаются друг от друга значениями pH начала и конца перехода окраски. Эти значения определяются константой диссоциации индикатора.

Точные значения pH определяют *ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*. Для этого измеряют ЭДС гальванического элемента, имеющего в своем составе стеклянный электрод. Потенциал этого электрода меняется в зависимости от активности ионов водорода в исследуемом растворе. Приборы, позволяющие это делать, называют *ЭЛЕКТРОННЫМИ ПОТЕНЦИОМЕТРАМИ* или, проще, *pH-МЕТРАМИ*.

Концентрация водородных ионов является важной константой внутренней среды организмов. Так, pH крови человека равняется 7,36. Незначительное отклонение от этого значения ведет к серьезным нарушениям жизнедеятельности организма.

Не менее важное значение имеет водородный показатель в химической технологии. В частности, под влиянием pH могут изменяться растворимость, вязкость, осмотическое давление и другие свойства. Регулируя pH среды, можно добиться растворения одних веществ и осаждения других.



Например, гидроксид магния можно осадить из раствора, содержащего ионы  $Mg^{2+}$ , если  $pH \geq 10$ .

Во многих производствах пищевой промышленности контроль технологических процессов и качества готовой продукции осуществляется по величине pH. Эта величина влияет на протекание важных ферментативных процессов в гидролизной промышленности, крахмало-паточном производстве, виноделии.

#### 4.3.5. Буферные растворы

В научно-исследовательской практике и технологии очень часто возникает необходимость поддержания постоянного значения pH среды. Это особенно важно при проведении процессов, направление и скорость которых зависит от pH.

Растворы, обладающие способностью поддерживать определенное значение pH при разбавлении и при введении в раствор небольших количеств сильных кислот и оснований, называют *БУФЕРНЫМИ*.

Буферные растворы, как правило, состоят из смеси водных растворов слабой кислоты и соли, образованной этой кислотой и сильным основанием, или из растворов слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты. Например, буферным действием обладают следующие смеси:

$CH_3COOH + CH_3COONa$  – ацетатный буферный раствор;

$NH_4OH + NH_4Cl$  – аммиачный буферный раствор.

В качестве примера рассмотрим процессы, происходящие в ацетатном буферном растворе.

Уксусная кислота в водном растворе диссоциирует по реакции:



Соль в водном растворе диссоциирует полностью на ионы  $Na^+$  и  $CH_3COO^-$ . Поэтому процесс диссоциации кислоты

будет сильно подавлен из-за воздействий на равновесие одноименных ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Следовательно, активность  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  в системе будет определяться активностью этих ионов, образованных из соли. Константа диссоциации уксусной кислоты:

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \text{ откуда } a_{\text{H}^+} = K_d \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}.$$

Для приближенных расчетов в разбавленных растворах можно считать, что  $\gamma = 1$ , тогда:

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

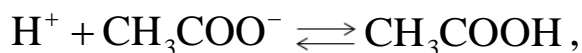
Учитывая сказанное выше, без большой ошибки можно заменить в этом уравнении равновесную концентрацию ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  на концентрацию соли, а равновесную концентрацию недиссоциированных молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на исходную концентрацию кислоты:

$$[\text{H}^+] = K_d \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Константа диссоциации кислоты при данных условиях величина постоянная, поэтому концентрация ионов водорода и, следовательно, pH буферного раствора зависит только от соотношения исходных концентраций кислоты и ее соли.

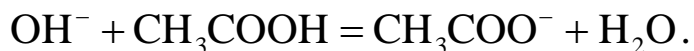
При разбавлении такого буферного раствора практически в одинаковой степени уменьшаются концентрации кислоты и её соли, а значения  $[\text{H}^+]$  и pH остаются неизменными.

Если к ацетатному буферному раствору добавить небольшое количество сильной кислоты, например HCl, то произойдет реакция:



т. е. добавленные ионы  $\text{H}^+$  связываются ацетатными ионами в малодиссоциирующую уксусную кислоту. Будет увеличиваться концентрация уксусной кислоты и уменьшаться концентрация  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Введение небольшого количества ще-

лочи в буферный раствор приведет к связыванию её уксусной кислотой в соответствующий ацетат и малодиссоциирующую воду:



Концентрация уксусной кислоты при этом уменьшается, а соли возрастает.

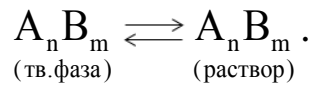
При добавлении сильной кислоты или сильного основания к буферному раствору изменение величин концентраций уксусной кислоты и её соли может быть заметным. Однако изменение отношения  $C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}$  даже в десять раз приведёт к изменению логарифма этой величины всего лишь на единицу. Например, при добавлении к 1 дм<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора, содержащего по 0,1 моль кислоты и соли, поочередно 0,01 моль HCl и NaOH, водородный показатель изменится с 4,65 до 4,56 и 4,73, соответственно. Если такое же количество HCl и NaOH добавить поочередно к 1 дм<sup>3</sup> воды, то pH изменится с 7 до 2 и 12. Количественной характеристикой буферных свойств растворов является *БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ*, которая измеряется количеством кислоты или щелочи, при добавлении которых к раствору его pH меняется на единицу. Таким образом, способность буферных растворов поддерживать значение pH при добавлении к ним сильных кислот или оснований ограничивается их буферной емкостью.

Буферные растворы играют важную роль в регулировании процессов, протекающих в живых организмах. Они автоматически регулируют кислотность крови, клеточного содержимого, обеспечивая тем самым оптимальные условия работы ферментов и гормонов. Буферными свойствами обладают почва и почвенные растворы, клеточный сок растений.

Буферные растворы часто применяют в различных лабораторных исследованиях, особенно при изучении ферментов, активность действия которых сохраняется всегда в узком интервале значений pH.

#### 4.3.6. Равновесие в системе раствор-осадок. Произведение растворимости

Еще одним важным типом равновесий являются равновесия в насыщенных растворах электролитов. При этом твердая фаза находится в равновесии с растворенным веществом. Так, при растворении какого-либо электролита (соли, основания, кислоты) состояние насыщения раствора будет характеризоваться равновесием:



Если электролит слабый, то в растворе установится равновесие:



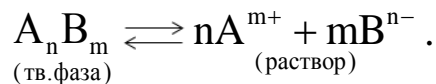
которое можно описывать с помощью закона действующих масс:

$$K = \frac{a^n(A^{m+}) \cdot a^m(B^{n-})}{a(A_n B_m)}.$$

Так как раствор насыщен, то активность  $a(A_n B_m)$  будет величиной постоянной и, следовательно, произведение  $a^n(A^{m+}) \cdot a^m(B^{n-})$ , равное  $K \cdot a(A_n B_m)$ , для насыщенного раствора также является величиной постоянной. Ее называют *ПРОИЗВЕДЕНИЕМ РАСТВОРИМОСТИ* (ПР):

$$PP = a^n(A^{m+}) \cdot a^m(B^{n-}). \quad (4.10)$$

Если электролит сильный, то состояние равновесия в насыщенном растворе может быть представлено так:



Учитывая, что активность твердого вещества величина постоянная, можно сказать, что произведение активностей ионов также будет величиной постоянной, описываемой уравнением (4.10). Таким образом, уравнение (4.10) справедливо для характеристики насыщенных растворов любых

электролитов. Оно является математическим выражением **ПРАВИЛА ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ**:

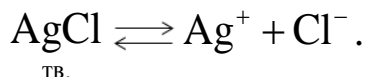
*в насыщенном растворе электролита произведение активностей ионов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, при данной температуре есть величина постоянная.*

Чаще всего с помощью ПР описывают равновесия в насыщенных растворах труднорастворимых электролитов. Величины ПР для таких электролитов определены и сведены в справочные таблицы. Их насыщенные растворы, как правило, достаточно разбавлены. Поэтому межйонными взаимодействиями можно пренебречь ( $\gamma \approx 1$ ) и считать, что активности ионов равны их равновесным концентрациям. Тогда уравнение (4.10) можно записать:

$$\text{ПР} = [\text{A}^{m+}]^n \cdot [\text{B}^{n-}]^m.$$

Постоянство величины ПР не означает постоянство концентраций (активностей). Их можно изменять. Так можно увеличить концентрацию ионов  $\text{Cl}^-$  в насыщенном растворе  $\text{AgCl}$ .

Это отразится на состоянии равновесия:



Оно сдвинется влево. Равновесная концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  станет меньше, а ионов  $\text{Cl}^-$  – больше по сравнению с прежним состоянием. При этом будет выпадать осадок  $\text{AgCl}$ .

Используя правило произведения растворимости, можно определить **УСЛОВИЯ ВЫПАДЕНИЯ ОСАДКА** труднорастворимого электролита:

*выпадение электролита в осадок при данной температуре начинается тогда, когда произведение концентраций (активностей) его ионов, находящихся в растворе, превысит произведение растворимости данного вещества, т. е.*

$$C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > \text{ПР}.$$

**УСЛОВИЕМ РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКА** электролита является соотношение:

$$C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) < \text{ПР}.$$

Зная произведение растворимости какого-либо электролита, можно найти его **РАСТВОРИМОСТЬ** в воде или в растворе. Например, для рассматриваемой системы при  $t=25\text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}, \text{ откуда}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, равновесная концентрация  $\text{AgCl}$  в растворе, т. е. растворимость при  $t=25\text{ }^\circ\text{C}$  равна  $1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Такой метод расчета применим, если система не осложнена какими-либо дополнительными равновесиями (гидролиз, комплексообразование). В результате этих равновесий растворимость возрастает. Поэтому в подобных системах экспериментальные значения растворимости отличаются от расчетных.

Правило ПР можно широко использовать при проведении разделения, очистки и синтеза различных веществ.

#### 4.3.7. Гидролиз

Особое место среди ионных реакций занимает гидролиз. С ним нельзя не считаться при исследовании свойств химических веществ и проведении различных технологических процессов.

**ГИДРОЛИЗ – это взаимодействие веществ с водой, в результате которого образуются малодиссоциирующие, труднорастворимые или газообразные частицы и, как правило, меняется рН.**

Гидролиз представляет собой частный случай **СОЛЬВОЛИЗА**.

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов (соли, белки, углеводы, жиры и т. д.). В



неорганической химии чаще всего рассматривают гидролиз солей.

Механизм протекания гидролиза в общем случае сложен и часто включает в себя стадии образования нескольких промежуточных соединений. Для объяснения гидролиза обычно используют два подхода. Первый – «*ПРОТОЛИТИЧЕСКИЙ*», основанный на теории поляризации. Второй – более старый, основанный на теории Аррениуса.

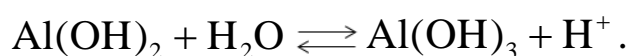
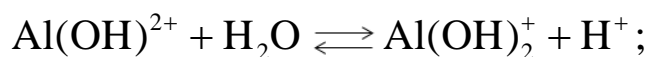
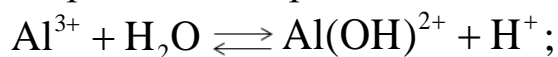
Рассмотрим четыре наиболее типичных случая взаимодействия соли с водой.

**1. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой.**

Такие соли в водном растворе существуют в виде гидратированных ионов. Катионы и анионы этих солей имеют небольшие заряды и большие размеры ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$  и др.). Поэтому их поляризующее влияние на связанные с ними молекулы воды практически отсутствует. Взаимодействие ионов соли с ионами  $H^+$  и  $OH^-$  не могут привести к образованию малодиссоциирующих соединений. Следовательно, такие соли, *ГИДРОЛИЗУ НЕ ПОДВЕРГАЮТСЯ*. Равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли не нарушается ( $pH \approx 7$ ).

**2. Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой.**

Такие соли *ГИДРОЛИЗУЮТСЯ ПО КАТИОНУ*, так как катион образует с ионами гидроксила малодиссоциирующее соединение. В качестве примера рассмотрим гидролиз соли  $AlCl_3$ . В этом случае *СРЕДА СТАНОВИТСЯ КИСЛОЙ*, что свидетельствует о протекании процесса:

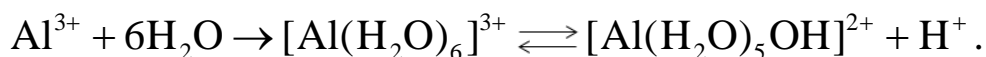


Эти уравнения гидролиза не уточняют происхождение ионов гидроксила, взаимодействующего с гидратированным

ионом  $\text{Al}^{3+}$ , а также не объясняют, почему процесс гидролиза начинается и доходит ли он до конца.

Рассмотрим гидролиз  $\text{AlCl}_3$  *С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ*.

Растворение безводного  $\text{AlCl}_3$  сопровождается гидратацией  $\text{Al}^{3+}$  с образованием гидрата  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Молекулы воды (донор) при этом предоставляют неподеленную электронную пару кислорода в свободные электронные орбитали иона металла (акцептор). Число молекул воды, присоединенных к катиону, определяется его электронным строением. Вода, вошедшая в гидратную оболочку  $\text{Al}^{3+}$ , под действием положительного заряда этого иона *ПОЛЯРИЗУЕТСЯ* и более легко диссоциирует ( $K_d \approx 10^{-8}$ ), по сравнению с обычной ( $K_d \approx 10^{-16}$ ), превращаясь в ион гидроксила:



Среда при этом становится кислой из-за возрастания концентрации ионов водорода.

Для простоты в этом равновесии записан негидратированный ион  $\text{H}^+$ , который в растворе существовать не может (см. подраздел 4.3.4.).

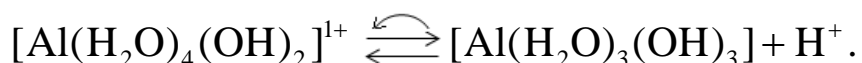
Протолитический подход позволяет объяснить начало гидролиза поляризационным воздействием катиона металла на гидратирующую его воду. ***Чем больше заряд катиона и чем меньше его размер, тем значительнее поляризующее действие катиона.*** Сильным поляризующим действием обладают ионы  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др.

Очевидно, что не все молекулы воды, входящие в гидратную оболочку иона металла, подвергаются диссоциации. Замена на ион  $\text{OH}^-$  только одной молекулы воды в исходном гидрате  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  резко понижает поляризующее действие иона  $\text{Al}^{3+}$  из-за частичной нейтрализации его положительного заряда. Вода в гидрате  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  диссоциирует хуже, и поэтому превращение ее в ион  $\text{OH}^-$  происходит в менее кис-

лой среде (при более высоком рН). Например, эта стадия может быть реализована при сильном разбавлении:



Превращение третьей гидратной молекулы воды в ионы гидроксила, естественно, будет происходить при еще более высоком рН, поскольку по мере такого превращения способность гидратной воды диссоциировать будет уменьшаться:

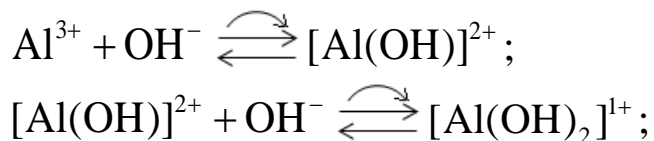


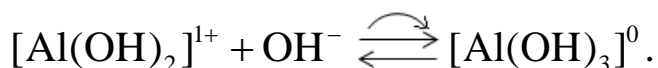
Вторая и третья стадии гидролиза затруднены диссоциацией внешней  $\text{H}_2\text{O}$  и тем, что при углублении гидролиза гидратная вода все хуже диссоциирует, а также тем, что константы диссоциации последовательных гидратов становятся все больше по величине. Ослабление гидролиза вызывает совокупность этих причин. Поэтому гидролиз практически определяется первой ступенью. Ее рассмотрением в обычных условиях и ограничиваются.

Следует иметь в виду, что приведенные рассуждения о последовательных стадиях гидролиза, конечно, носят условный характер. В действительности расчленить процесс на отмеченные выше последовательные стадии нельзя. Все они идут одновременно, накладываясь друг на друга. К этому надо добавить еще неучтенные нами процессы полимеризации, которые обычно протекают в водных растворах солей.

При рассмотрении гидролиза *С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ АРРЕНИУСА*, предполагается, что в водном растворе той или иной соли присутствуют четыре вида ионов: катионы и анионы соли, а также  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , появляющиеся в растворе вследствие собственной диссоциации воды.

Концентрация ионов  $\text{OH}^-$  из воды мала, но ее все же достаточно для взаимодействия с ионом  $\text{Al}^{3+}$ :





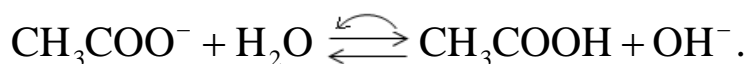
В результате ионы  $\text{OH}^-$  удаляются из раствора и в нем накапливаются ионы  $\text{H}^+$ . Их накопление приводит к прекращению гидролиза.

### ***3. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой.***

Эксперимент показывает, что водные растворы таких солей **ИМЕЮТ ЩЕЛОЧНУЮ РЕАКЦИЮ**. Это свидетельствует о протекании гидролиза. В случае ацетата натрия уравнение гидролиза выглядит так:



или в молекулярно-ионном виде:



**С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО ПОДХОДА** при растворении  $\text{CH}_3\text{COONa}$  происходит разрушение кристаллической структуры соли и гидратация образовавшихся ионов. Молекулы воды, гидратирующие  $\text{Na}^+$  вследствие его малого поляризующего действия, практически не отличаются по своей полярности и степени диссоциации от свободных молекул воды, не испытывающих воздействия катиона натрия.

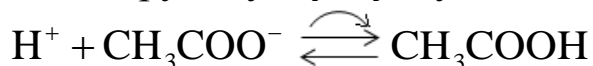
Напротив, ацетат-ион вызывает существенное изменение в свойствах гидратированных молекул воды. Кстати, анионы в растворах таких солей связываются с молекулами воды также как и катионы с помощью водородной связи. Наличие водородной связи и поляризующее действие иона на гидратную молекулу воды приводит к отщеплению от нее  $\text{H}^+$ . Отщепившийся ион водорода взаимодействует с ацетат-ионом (**протолитическая реакция**)\*. Образуется уксусная кислота,

---

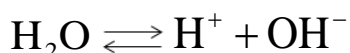
\* Протолитическая реакция – реакция, в которой происходит переход протонов.

а в растворе повышается концентрация ионов  $\text{OH}^-$ , раствор становится щелочным.

С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПОДХОДА, ОСНОВАННОГО НА ТЕОРИИ АРРЕНИУСА, ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , сталкиваясь, образуют малодиссоциирующую уксусную кислоту:



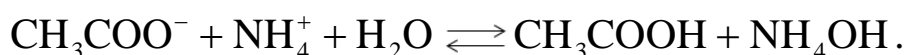
При этом вызывается смещение равновесия диссоциации воды



вправо, так как часть ионов водорода связывается ацетат-ионами в слабую уксусную кислоту. Диссоциация воды будет продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие, при котором концентрация ионов водорода в растворе будет соответствовать как константе диссоциации воды, так и константе диссоциации уксусной кислоты.

**4. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой.**

В рассмотренных выше случаях один из ионов соли подвергался гидролизу. Если же соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то *гидролизу будут подвергаться одновременно оба иона*. Так для соли  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  гидролиз можно представить следующим уравнением:



В результате гидролиза ацетата аммония образуется два слабых электролита. pH среды определяется относительной силой этих слабых электролитов и может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной. Так как константы диссоциации образовавшихся уксусной кислоты и гидроксида аммония близки по величине ( $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$  при  $t=25^\circ\text{C}$ ), то раствор данной соли оказывается *нейтральным*.

Количественно гидролиз характеризуется *степенью гидролиза*  $\alpha_r$  и *константой гидролиза*  $K_r$ .



Степень гидролиза – это величина, с помощью которой оценивают глубину гидролиза. Она представляет собой долю молекул соли, подвергшихся гидролизу, от общего числа молекул:

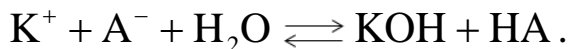
$$\alpha_{\Gamma} = \frac{C_{\Gamma}}{C},$$

где  $C_{\Gamma}$  – молярная концентрация гидролизованной части вещества;  $C$  – исходная молярная концентрация растворенного вещества.

В разбавленных растворах при  $t=25^{\circ}\text{C}$  степень гидролиза обычно невелика.

Реакции гидролиза, как правило, обратимы, подчиняются закону действующих масс и характеризуются константой равновесия.

Уравнение гидролиза соли КА, образованной слабым основанием и кислотой, в общем виде можно представить так:



Для этого равновесия константа равновесия равна:

$$K = \frac{a_{\text{KOH}} \cdot a_{\text{HA}}}{a_{\text{K}^{+}} \cdot a_{\text{A}^{-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Учитывая, что  $a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ , и обозначив  $K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\Gamma}$ , получим выражение для **КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА** соли:

$$K_{\Gamma} = \frac{a_{\text{KOH}} \cdot a_{\text{HA}}}{a_{\text{K}^{+}} \cdot a_{\text{A}^{-}}}.$$

В **предельно разбавленных растворах**  $a \approx C$  и тогда выражение для  $K_{\Gamma}$  можно записать так:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{KOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{K}^{+}] \cdot [\text{A}^{-}]}.$$

Чем больше значение  $K_{\Gamma}$ , тем в большей степени протекает гидролиз.

Для соли, гидролизующейся **по катиону**, константа равновесия будет иметь вид:

$$K_{\text{г}} = \frac{a_{\text{KOH}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{K}^+}}.$$

Заменяя  $a_{\text{H}^+}$  на  $\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-}}$ , получим:

$$K_{\text{г}} = \frac{a_{\text{KOH}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{K}} \cdot a_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д KOH}}} \quad \text{или} \quad K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д осн}}},$$

где  $K_{\text{д осн}}$  – константа диссоциации основания.

Аналогично можно получить выражение для константы гидролиза солей, гидролизующихся **по аниону**, а также **по аниону и катиону**:

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д кисл}}}; \quad K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д осн}} \cdot K_{\text{д кисл}}}.$$

Следовательно, чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергаются гидролизу, тем полнее он протекает.

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична взаимосвязи степени диссоциации и константы диссоциации:

$$K_{\text{г}} = \frac{C \cdot \alpha_{\text{г}}^2}{1 - \alpha_{\text{г}}}.$$

При малых значениях степени гидролиза, когда  $\alpha_{\text{г}} \ll 1$  и  $(1 - \alpha) \approx 1$ , можно записать:

$$K_{\text{г}} \approx C \cdot \alpha_{\text{г}}^2.$$

Эти уравнения описывают зависимость степени гидролиза от концентрации. **Степень гидролиза обычно уменьшается с повышением концентрации соли в растворе и увеличивается с разбавлением.** В случае солей, гидролизующихся одновременно по катиону и аниону, степень гидролиза **практически не зависит** от концентрации и при данных условиях для этой соли постоянна.



С *увеличением температуры* раствора степень и константа гидролиза соли, как правило, возрастают.

Равновесие в таких реакциях смещается при введении в раствор сильных кислот и оснований. Этим пользуются для усиления или подавления гидролиза солей. Гидролиз по аниону стимулируется кислотой и подавляется щелочью, гидролиз по катиону – наоборот.

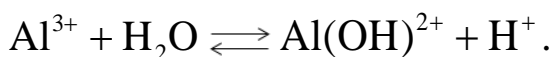
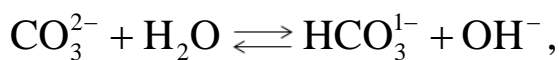
Гидролиз некоторых солей в водных растворах может протекать *ПРАКТИЧЕСКИ НЕОБРАТИМО*. Такие соли обычно образованы амфотерными гидроксидами и слабыми многоосновными кислотами. Как правило, это сульфиды и карбонаты алюминия, хрома (III) и железа (III). Например, гидролиз  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , полученного при спекании алюминия с серой, можно представить следующим образом:



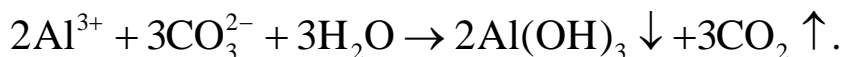
В результате будет выпадать студенистый осадок гидроксида алюминия и выделяться газообразный сероводород. Процесс идет практически до конца потому, что вследствие гидролиза ион алюминия связывает ионы гидроксида, а сульфид-ион связывает ионы водорода. В результате в растворе не накапливаются в избытке ни ионы  $\text{H}^+$ , ни ионы  $\text{OH}^-$ .

Гидролиз не останавливается на первых стадиях, а протекает дальше, вплоть до образования конечных продуктов, выделяющихся в виде осадка и газа.

Аналогичная картина будет наблюдаться, если *СМЕШАТЬ РАСТВОРЫ ДВУХ СОЛЕЙ, ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ ПО РАЗНОМУ* (первая по катиону, вторая по аниону). Например, в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , взятых порознь, процесс гидролиза практически останавливается на первой стадии:



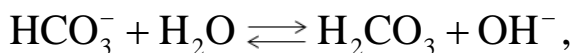
Если смешать растворы этих солей, то ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  будут взаимодействовать между собой с образованием малодиссоциирующих молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Это, в соответствии с принципом Ле-Шателье, смещает оба равновесия вправо и тем самым активизирует следующие ступени гидролиза, что в итоге приведет к образованию слабого основания и неустойчивой кислоты:



По этой же *СХЕМЕ ВЗАИМНОГО УСИЛЕНИЯ ГИДРОЛИЗА* взаимодействуют соли трехвалентных железа и хрома (III) с карбонатами щелочных металлов, а также соли алюминия и хрома с сульфидом аммония.

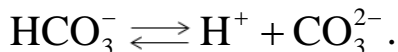
Таким образом, мы рассмотрели различные виды равновесий и обменных реакций в водных растворах. В заключение отметим, что в реальных процессах реализуется не один из обсуждаемых типов обменных реакций, а та или иная их комбинация.

Например, в водном растворе  $\text{NaHCO}_3$  с одной стороны, устанавливается равновесие:



константа гидролиза которого  $K_r = 3,4 \cdot 10^{-8}$ . Она количественно характеризует тенденцию иона  $\text{HCO}_3^-$  присоединять ионы  $\text{H}^+$  из воды, освобождая соответствующее количество ионов  $\text{OH}^-$ .

С другой стороны, ион  $\text{HCO}_3^-$  является участником другого равновесия:



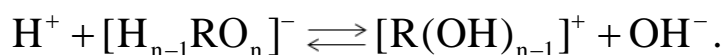
Равновесие количественно характеризуется константой диссоциации  $K_d = 5,2 \cdot 10^{-11}$ . В данном случае  $K_r > K_d$  и, следовательно, преобладает тенденция ионов  $\text{HCO}_3^-$  присоединять ионы водорода из воды. Это находится в полном соответствии с опытом, показывающим, что раствор  $\text{NaHCO}_3$  имеет слабощелочную реакцию.

Во многих случаях процессы гидролиза солей оказываются очень сложными. Они осложняются процессами полимеризации. Поэтому простые уравнения реакции гидролиза в общепринятой записи часто являются условными. В настоящее время истинный механизм гидролиза не изучен. Это объясняется не только сложностью процессов гидролиза, но и трудностями эксперимента, связанного с очень быстрым протонным обменом в таких системах. Последнее мешает идентификации протонсодержащих форм:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ .

Гидролиз широко применяется в промышленности для получения сахаров, спиртов, пищевых органических кислот, мыла, глицерина и других веществ. Реакции гидролиза используются при получении коллоидных растворов, для очистки воды и других целей.

## 5. Современные теории кислот и оснований

Первая теория кислот и оснований была предложена С. Аррениусом. Для описания большинства водных растворов электролитов она в несколько измененном виде используется и сейчас. Напомним, что в соответствии с этой теорией *КИСЛОТОЙ является водородосодержащее соединение, которое в растворе подвергается электролитической диссоциации с образованием гидратированных катионов водорода*, а *ОСНОВАНИЕМ – соединение, содержащее гидроксогруппу и подвергающееся диссоциации с образованием гидратированных гидроксид-анионов*. Вещества, которые в водных растворах способны в зависимости от условий диссоциировать с образованием как водородных, так и гидроксильных ионов, называются *АМФОТЕРНЫМИ*. Такие вещества диссоциируют по схеме:



Эти представления С. Аррениуса о кислотах и основаниях явились важной основой для дальнейшего развития теории кислот и оснований. Благодаря им стали понятны многие



стороны поведения кислот и оснований. Однако эти определения имеют ряд существенных недостатков. Они оказались применимы только к водным растворам электролитов, тогда как кислотно-основные реакции очень часто протекают в неводных средах или даже в газовой фазе, где вообще нет растворителя, и электролитическая диссоциация, разумеется, не происходит. Кроме того, стало известно, что основные свойства проявляют многие вещества, не содержащие гидроксильных групп, например, аммиак, пиридин и др. Точно так же кислотными свойствами обладают многие вещества, не содержащие атомы водорода. Это потребовало развития, дополнения и обобщения представлений С. Аррениуса.

В настоящее время наиболее интенсивно разрабатываются и используются две теории: протонная и электронная. Менее известны теория сольвосистем и апротонная теория М. Усановича. Любая из перечисленных теорий включает в себя представления С. Аррениуса как частный случай. Вопрос о том, какую из перечисленных теорий использовать, следует решать, исходя из природы веществ, образующих систему, и условий.

### 5.1. Протонная теория

**ПРОТОННАЯ ТЕОРИЯ** была предложена в 1923 году Д. Бренстедом (Дания) и Т. Лоури (Англия). В ней **КИСЛОТОЙ называют соединение, которое в ходе химической реакции отдает своим партнерам водородные катионы (протоны); ОСНОВАНИЕМ – любое химическое соединение, которое присоединяет катионы водорода.** Итак, в протонной теории кислота – это донор протонов, а основание - акцептор протонов. В этой теории кислотой может быть любая частица (молекула, ион).

Реакции, в которых осуществляется переход протонов, являются **протолитическими**. Поэтому и эту теорию часто называют **протолитической**.



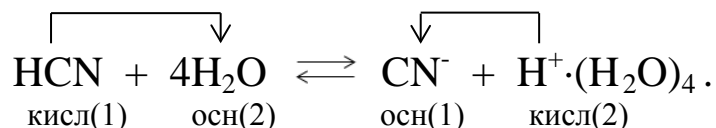
В основе общего описания поведения соединений в кислотно-основных реакциях лежит простая схема: кислота, отщепляя протон, превращается в основание; наоборот, основание, присоединяя протон, превращается в кислоту. Другими словами, всегда имеется обратимое превращение:



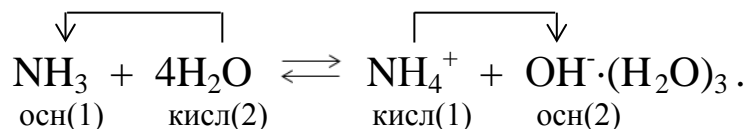
Соединения, участвующие в этом процессе, называются *СОПРЯЖЕННЫМИ* кислотой и основанием.

Как уже отмечалось, свободный ион водорода (протон), как частица, не может существовать в растворах, он обязательно присоединится к частицам, имеющимся в растворе, сообщая им положительный заряд.

Например, при растворении HCN в воде устанавливается протолитическое равновесие:



Видно, что HCN может проявить свойства кислоты только в том случае, если вода обладает относительно HCN свойствами основания. Напротив, при растворении в воде аммиака молекулы воды выступают в качестве донора протона (кислотой):



В данных примерах вода, выступая то основанием, то кислотой, в зависимости от природы партнера по кислотно-основному равновесию, является *АМФОТЕРНЫМ* соединением, или *АМФОЛИТОМ*.

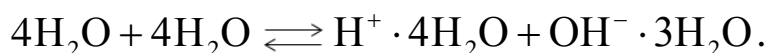
В водных растворах молекулы H<sub>2</sub>O настолько прочно связывают ион H<sup>+</sup>, что по отношению к воде многие неорганические кислоты выступают в качестве сильных (диссоциируют полностью на ионы).

Если в качестве растворителя взять уксусную кислоту, которая взаимодействует с протоном менее энергично, то по отношению к ней неорганические кислоты проявят себя в качестве слабых электролитов. Тогда процесс типа

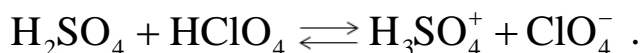
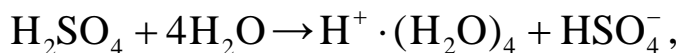


идет неглубоко до состояния равновесия.

Всякий растворитель, в состав молекулы которого входит протон, способный участвовать в обменной реакции, имеет амфотерные свойства, проявляющиеся в собственной диссоциации. Собственная диссоциация (*АВТОПРОТОЛИЗ*) характеризуется тем, что часть молекул растворителя ведет себя как кислота, а часть как основание. Например,



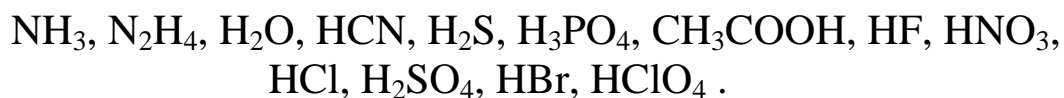
Понятия кислота и основание являются *ОТНОСИТЕЛЬНЫМИ*. Кислотность и основность вещества изменяются в зависимости от кислотности или основности растворителя. Так, серная кислота в воде является кислотой, причем сильной, а в жидкой безводной хлорной кислоте – основанием:



Итак, *первой* важной характеристикой водородосодержащего растворителя в протонной теории являются его *ПРИРОДА И ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОБСТВЕННОЙ ДИССОЦИАЦИИ* (автопротолиза).

*Второй* важной характеристикой растворителя является *СРОДСТВО ЕГО МОЛЕКУЛ К ПРОТОНУ*, которое определяется энергией, выделяющейся при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше сродство к протону, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

Расположив некоторые водородосодержащие растворители по мере уменьшения энергии сродства молекулы растворителя к протону, получим следующий ряд:

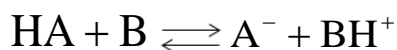


Оказывается, в этом ряду изменяются и константы равновесия протолитического процесса. Порядок изменения обратный, т. е., чем меньше сродство молекулы растворителя к протону, тем больше константа равновесия протолитического процесса. Однако, это правило не соблюдается для некоторых веществ (углеводороды).

Приведенный ряд позволяет проследить зависимость кислотно-основных свойств веществ от природы растворителя.

В общем, можно заключить, что любое водородосодержащее соединение в соответствии со своим положением в рассмотренном ряду будет кислотой по отношению к своим левым соседям и основанием – по отношению к своим правым соседям и тем более сильным, чем больше разница в положении. Таким образом, подобные соединения с точки зрения протонной теории характеризуются двойственной кислотно-основной природой. Напомним, что в классической теории неорганические соединения классифицированы на кислоты и основания более жестко.

Рассмотрим *КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ* кислотно-основных свойств с учетом представлений протонной теории. Кислотно-основные свойства сопряженной пары кислота-основание ( $\text{HA} - \text{A}^-$ ) могут проявиться только в присутствии другой сопряженной пары ( $\text{BH}^+ - \text{B}$ ). Для реакции



константа равновесия

$$K = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{B}}}$$

является количественной характеристикой относительной силы кислот  $\text{HA}$  и  $\text{BH}^+$ . Если константа равновесия больше единицы, то  $\text{HA}$  более сильная кислота, чем  $\text{BH}^+$ , а основа-



ние В более сильное, чем основание  $A^-$ . При  $K < 1$  соотношение будет обратным.

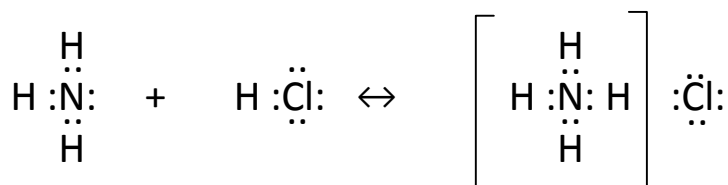
Итак, протонная теория свободна от многих ограничений и недостатков, присущих теории Аррениуса. Она значительно расширяет область кислотно-основных реакций, которые не ограничены водной средой и возможны в любой среде и даже в отсутствии среды. Однако ее представления неполны, поскольку кислотно-основной характер не всегда обусловлен протоном. Следовательно, не все кислотно-основные реакции можно объяснить с позиций этой теории.

## 5.2. Электронная теория

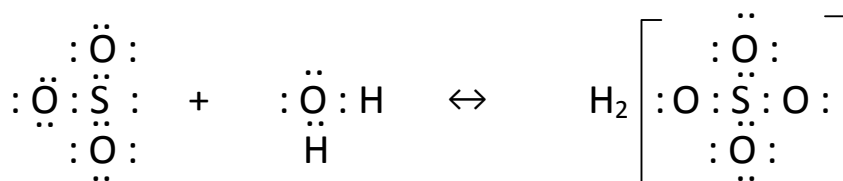
Эта теория кислот и оснований разработана в 1923 г. Г. Льюисом и является более универсальной. В ней характерные свойства кислот и оснований связаны с их электронной структурой и механизмом образования химической связи. Согласно электронной теории, **КИСЛОТА** – *вещество, молекулы которого способны использовать для образования химической связи свободную пару электронов посторонней молекулы* (акцептор). **ОСНОВАНИЕ** – *вещество, молекулы которого способны отдавать свободную пару электронов* (донор). В этом случае к основаниям относятся любые вещества, молекулы которых имеют одну или несколько неподеленных пар ( $NH_3$ ,  $OH^-$ ,  $NR_3$ ,  $Cl^-$  и др.), а к кислотам – любые соединения, молекулы которых имеют одну или несколько вакантных валентных орбиталей ( $H^+$ ,  $BF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $Cu^{2+}$  и др.).

**КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ** согласно электронной теории заключается в образовании связи по донорно-акцепторному механизму. С позиций этой теории кислотно-основными являются такие реакции:

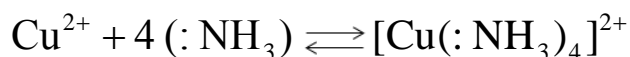




*основание      кислота*



*кислота      основание*



*кислота      основание*

Действительно, это все однотипные процессы в том смысле, что в них взаимодействие между частицами имеет одинаковую природу (донорно-акцепторную). Заметим, что с точки зрения Льюиса, диссоциация на ионы образующего продукта вовсе не обязательна.

Теория Льюиса дает более глубокое и обобщенное понимание механизма кислотно-основных процессов, однако, не в состоянии решать вопросы, связанные с определением силы кислот. Поэтому обычно для объяснения кислотно-основных свойств протонных кислот используют теорию Бренстеда-Лоури, а для объяснения этих свойств в процессах с комплекссообразованием – теорию Льюиса.

Теории кислот и оснований имеют большое значение. Они позволяют предвидеть, какие вещества при взаимодействии проявляют функции кислоты, а какие – основания, а также предсказать особенности поведения веществ в различных растворителях. Эти теории являются основой кислотно-основного титриметрического анализа, широко используемого в аналитической химии.

Закончив изучение раздела «Растворы», Вы должны **знать ответы на следующие вопросы:**

1. Общая характеристика дисперсных систем.
2. Растворы, образование растворов.
3. Изменение термодинамических свойств при растворении веществ.
4. Способы выражения количественного состава растворов.
5. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.
6. Растворимость жидкостей в жидкостях.
7. Растворимость твердых веществ в жидкостях.
8. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
9. Давление пара над раствором. Первый закон Рауля.
10. Повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания растворов. Диаграмма состояния воды. Второй закон Рауля.
11. Определение молекулярной массы растворенного вещества. Эбуллиоскопия и криоскопия.
12. Теория электролитической диссоциации Аррениуса.
13. Современная теория электролитов. Активность, коэффициент активности. Ионная сила раствора.
14. Электролитическая теория Дебая и Гюккеля.
15. Равновесия в растворах электролитов. Условия смещения ионных равновесий.
16. Равновесия в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разбавления.
17. Диссоциация воды. Ионное произведение. Водородный показатель. Индикаторы.
18. Буферные растворы.
19. Равновесие в системе раствор–осадок. Произведение растворимости.
20. Гидролиз. Константа гидролиза. Степень гидролиза. Гидролиз солей.
21. Гидролиз с точки зрения теории поляризации и теории Аррениуса.

## 22. Современные теории кислот и оснований. Протонная теория.

### Должны уметь:

1. Рассчитывать количественный состав раствора любым рассмотренным способом.
2. Рассчитывать давление пара над раствором (неэлектролита, электролита) заданной концентрации, его  $T$  кипения и отвердевания, осмотическое давление.
3. Рассчитывать молярную массу растворенного вещества по любому из заданных количественных свойств.
4. Производить расчеты  $pH$  и  $pOH$  в предельно разбавленных растворах кислот, оснований и солей (неэлектролитов, слабых и сильных электролитов).
5. Рассчитывать концентрацию ионов в насыщенном растворе малорастворимого вещества.
6. Определять возможность образования (растворения) осадка малорастворимого соединения в заданных условиях.
7. Предсказывать направление смещения равновесия при изменении внешних условий.
8. Рассчитывать термодинамические и кинетические параметры реакции:  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $K_p$ . Определять возможность протекания химической реакции в заданных условиях.

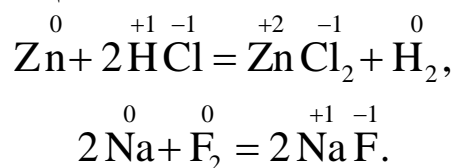
## Раздел 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимические процессы в химии играют важную роль. Это процессы, протекающие в ионных системах (растворах, расплавах, твердых электролитах), а также на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов).

### 1. Окислительно-восстановительные реакции

Все химические реакции можно разделить на две группы: реакции, протекающие без изменения степеней окисления (окислительных чисел) атомов, входящих в состав реагирующих молекул, и реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов.

В качестве примера реакций второй группы можно привести следующие реакции:



Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих молекул, называют **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ**.

Большинство химических процессов, в природе (дыхание, фотосинтез, обмен веществ, коррозия металлов, горение и др.), являются окислительно-восстановительными. Эти же процессы лежат в основе многих промышленных производств. Так, вся металлургическая промышленность основана на окислительно-восстановительных процессах, в ходе которых металлы выделяются из природных минералов.

Напомним, что **степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что оно состоит только из ионов**.

Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значения. В простых веществах степень

окисления элемента принимается равной нулю. Степень окисления может быть выражена и дробным числом. Эти значения ставятся над символом элемента сверху.

Степени окисления ряда атомов имеют постоянные значения. Так, степень окисления щелочных металлов +1, щелочноземельных +2, алюминия +3, кислорода -2 (исключение: пероксиды, надпероксиды, озониды и фториды), водорода +1 (кроме гидридов щелочных, щелочноземельных металлов), фтора -1.

Многие элементы имеют несколько значений степени окисления. Например, хлор может иметь степени окисления: -1 (HCl); +1 (HClO); +3 (HClO<sub>2</sub>); +5 (HClO<sub>3</sub>); +7 (HClO<sub>4</sub>). Высшая степень окисления (наибольшее положительное значение) для большинства элементов равна номеру группы периодической системы, в которой он находится.

Учитывая, что сумма степеней окисления атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона, можно, зная значения степеней окисления части атомов, вычислить степени окисления других атомов, входящих в сложные соединения.

Обратим еще раз внимание на то, что **степень окисления атома является формальной характеристикой и не соответствует ни одной реальной характеристике атомов в том или ином его химическом соединении**. Она не совпадает ни с эффективными зарядами, ни с валентностью атомов. Например, степени окисления хлора +7 и кислорода -2 в анионе ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> далеки от эффективных зарядов на атомах хлора и кислорода, равных примерно +1.0 и -0.5, соответственно. Еще пример, степень окисления азота -3 в катионе аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup> не отражает четырехвалентного состояния атома азота. Однако в некоторых простейших случаях эти величины совпадают или близки.

В ходе окислительно-восстановительной реакции одни атомы, входящие в состав реагирующих веществ, уменьшают свою степень окисления, вторые – увеличивают. Первые

называют *ОКИСЛИТЕЛЯМИ*, вторые – *ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ*. Окислители в ходе окислительно-восстановительной реакции *ВОССТАНАВЛИВАЮТСЯ*, восстановители *ОКИСЛЯЮТСЯ*. При этом предполагается, что окислительно-восстановительные реакции протекают с присоединением электронов окислителем при его восстановлении и одновременно потерей электронов восстановителем при его окислении.

### **1.1. Окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединений и периодический закон**

Об окислительно-восстановительных свойствах элементов и их соединений можно судить, руководствуясь периодическим законом и системой Д. И. Менделеева.

Типичными окислителями будут являться элементы, атомы которых обладают большой электроотрицательностью. Это элементы 16 и 17 групп. В свою очередь, атомы элементов I и II групп обладают малой электроотрицательностью и будут являться типичными восстановителями.

К окислителям будут относиться также вещества, дающие сложные ионы с дефицитом электронов, содержащие атомы элементов (металлов и неметаллов) с высокой степенью окисления.

В периодах с повышением порядкового номера элемента его восстановительные свойства ослабляются, а окислительные растут и становятся максимальными у галогенов. Например, во втором периоде литий – самый активный восстановитель, а фтор – самый активный окислитель. Объясняется это уменьшением радиусов атомов, увеличением сродства к электрону и увеличением электроотрицательности.

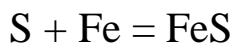
Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят и от числа проявляемых ими степеней окисления. В периоде число проявляемых элементами степеней окисления возрастает. Так, натрий, чаще всего, проявляет одну степень окисления, а хлор – восемь.



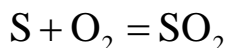
В группах 1, 2 и 12–17 (у элементов главных подгрупп) с повышением порядкового номера усиливаются восстановительные свойства и ослабевают окислительные. Например, в группе 1 самым сильным восстановителем является франций, а в группе 17 – йод.

## 1.2. Важнейшие окислители и восстановители

Понятия «окислитель» и «восстановитель» являются в общем случае относительными и характеризуют вещества лишь в конкретной химической системе и при конкретных условиях. Вещество, которое в одной реакции выступает как окислитель, в другой может выступать как восстановитель и наоборот. Например, сера в реакции:



является окислителем, а в реакции



она уже восстановитель. Очевидно, что вещества, включающие в свой состав элементы с низшими степенями окисления ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.), в окислительно-восстановительных реакциях могут быть только восстановителями, а вещества, включающие элементы с высшими степенями окисления ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.), могут быть только окислителями.

**Важнейшие окислители.** Их можно подразделить на три группы.

1. Свободные элементы, в основном неметаллы ( $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ). В результате окислительно-восстановительных реакций они превращаются в одноатомные анионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). Наиболее активными окислителями являются: фтор и кислород.

2. Кислородосодержащие соединения, в которых центральный атом имеет высшую или высокую степень окисления. Среди них можно выделить:

а) кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  и  $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$  и соответствующие оксиды. Окислительная активность кислот растет с увеличением их концентрации в растворе. Так, разбавленная  $\text{HNO}_3$  является сравнительно слабым окислителем, а  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$  вообще таковым не является;

б) соли  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Первые две в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в кислой среде, превращаются в соединения, содержащие атом марганца со степенью окисления +2, вторые две - в соединения, содержащие атом хрома со степенью окисления +3.

В нейтральной или слабощелочной среде  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  превращается в  $\text{MnO}_2$ . Если среда сильно щелочная, то  $\text{KMnO}_4$  переходит в  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ;

в) соединения, включающие в себя кислотные остатки  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{IO}^-$ . В окислительно-восстановительных реакциях они превращаются в анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Причем такой переход для  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  возможен только в кислой среде.

3. Соединения, образующие одноатомные катионы, в которых элементы проявляют высшую степень окисления ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ). Окислительно-восстановительные реакции с их участием протекают, как правило, в кислой среде с образованием катионов, в которых элементы проявляют низшую степень окисления ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ).

4. «Царская водка» (смесь концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , электрический ток на аноде.

**Важнейшие восстановители.** К ним относятся:



1. Свободные элементы, в основном металлы. Из неметаллов хорошими восстановителями являются углерод и водород.

2. Кислородосодержащие соединения, в которых центральный атом имеет низшую или низкую степень окисления. К ним относятся низшие кислородные кислоты, соответствующие им оксиды и соли ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$  и т. д.).

3. Соединения, включающие в себя кислотные остатки  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . В окислительно-восстановительных реакциях они превращаются чаще всего в  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}$ .

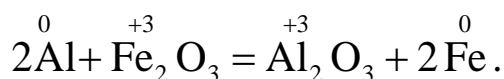
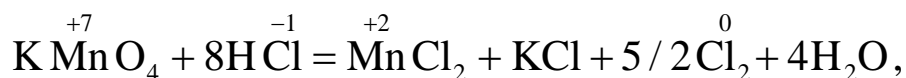
4. Соединения, образующие одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую степень окисления ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ). Окислительно-восстановительные реакции с их участием протекают только в кислой среде и сопровождаются образованием ионов, в которых элементы проявляют высшую степень окисления ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

5. Аммиак, гидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), электрический ток на катоде.

### 1.3. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на следующие четыре группы:

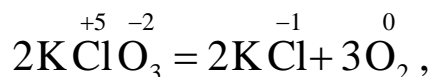
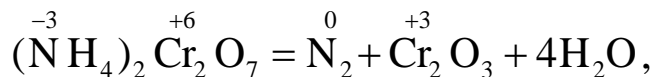
**1. Межмолекулярные реакции.** В них степени окисления изменяют атомы молекул разных веществ. Например:



Такой тип реакций наиболее распространенный и составляет самую обширную группу.

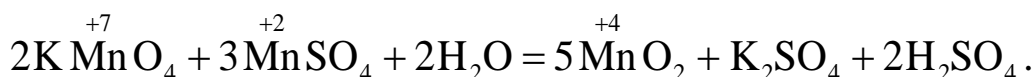
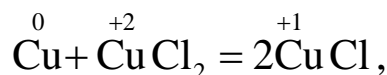
**2. Внутримолекулярные реакции.** К данным реакциям относятся процессы, при которых степень окисления изме-

няют разные атомы одной и той же молекулы. Чаще всего это реакции термического разложения сложных веществ. Например:

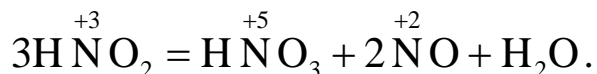


Здесь надо отметить, что внутримолекулярные реакции обычно протекают по сложному механизму, включающему и межмолекулярные процессы.

**3. Реакции контрдиспропорционирования (коммутации).** Это особая разновидность межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций. В них участвуют молекулы двух разных веществ, содержащие атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления (высокой и низкой). В результате образуются молекулы, содержащие атомы этого же элемента в промежуточной степени окисления. Например:



**4. Реакции диспропорционирования (дисмутации).** Они являются особой разновидностью внутримолекулярных реакций. В этом случае носителем окислительных и восстановительных свойств являются атомы одного и того же элемента, входящего в состав одной и той же молекулы и имеющие промежуточную степень окисления. Такие молекулы выступают одновременно в роли и окислителя, и восстановителя. При этом степень окисления атомов этого элемента меняется одновременно на большее и меньшее значения. Например:



Так же как и  $\text{Cl}_2$  при взаимодействии с  $\text{KOH}$  ведут себя  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}$ . Энергетические характеристики окислительно-восстановительных реакций, рассмотренных типов, колеблются в очень широких пределах. Однако, как правило,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  межмолекулярных и внутримолекулярных реакций значительно больше, чем  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  реакций диспропорционирования и контрдиспропорционирования.

#### 1.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций условно принимают, что окисление тождественно процессу отдачи электронов восстановителем, а восстановление – процессу приобретения электронов окислителем. *Следует помнить, что трактовка окислительно-восстановительного процесса как простой передачи электронов является всего лишь удобным приемом, облегчающим написание уравнений и подбор стехиометрических коэффициентов.*

Что значит написать уравнение окислительно-восстановительной реакции? Это значит:

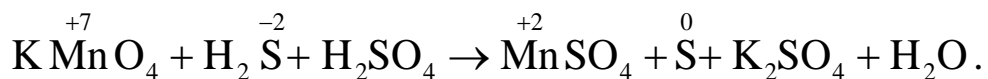
- 1) правильно написать продукты реакции;
- 2) определить стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Обычно применяют два метода составления уравнений: метод электронного баланса и метод полуреакций (ионно-электронный). В основе обоих методов лежит одно правило:

*в окислительно-восстановительных реакциях общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем.*

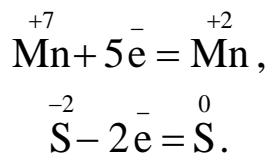
**Метод электронного баланса.** Этот метод основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. Составление уравнений при этом осуществляется в несколько стадий.

1. Записывают схему реакции с указанием степеней окисления атомов элементов, которые участвуют в процессах окисления и восстановления. Например:

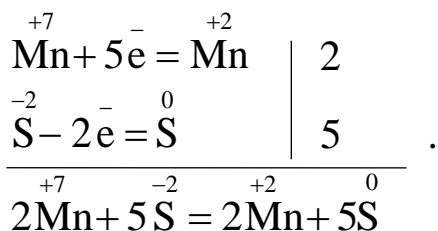


В приведенных соединениях изменяют степень окисления только атомы марганца и серы.

2. Составляют электронные уравнения, т. е. определяют число электронов, приобретаемых или отдаваемых теми атомами, которые изменяют степень окисления:

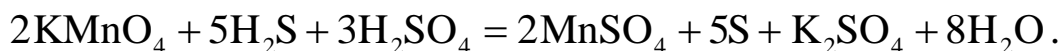


3. Уравнивают в левой и правой частях схемы электронных переходов число присоединенных и отданных электронов путем введения множителей, определяемых из наименьшего кратного для чисел электронов в процессах окисления и восстановления:



4. Полученные коэффициенты проставляют в уравнении реакции перед соответствующими формулами веществ в левой и правой частях. Кроме того, из сопоставления атомов в левой и правой частях уравнения находят, что образуется

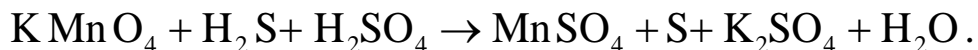
также 1 моль  $K_2SO_4$  и 8 моль  $H_2O$ . Окончательно уравнение будет иметь вид:



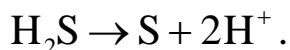
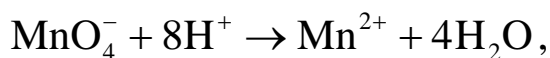
5. Проверяют правильность подобранных коэффициентов. Для этого подводят баланс атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения. Так как правильно написанное уравнение реакции является математическим выражением закона сохранения массы веществ, число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Сумма зарядов исходных веществ также всегда должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции.

**Ионно-электронный метод (метод полуреакций).** Данный метод основан на составлении молекулярно-ионных уравнений в отдельности для процесса окисления и процесса восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. Составление общего уравнения окислительно-восстановительной реакции, как и в первом методе, осуществляется обычно в несколько стадий.

1. Записывают схему реакции. Например:



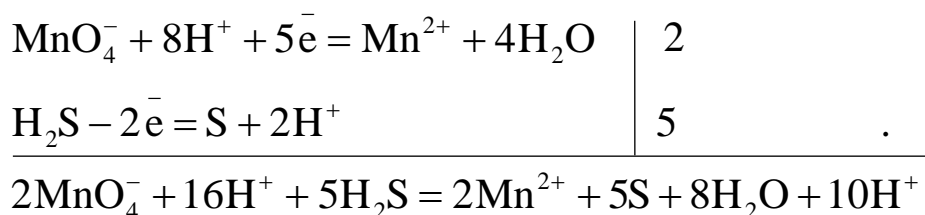
2. Составляют схемы процессов восстановления и окисления (полуреакций) с учетом того, что реакция протекает в растворе в кислой среде и уравнивают по числу атомов:



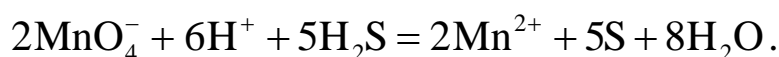
При составлении уравнений методом полуреакций сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, труднорастворимые вещества и газы – в виде молекул.

3. Уравнивают левые и правые части полученных уравнений полуреакций по числу зарядов так, чтобы число отданных и полученных электронов было одинаковым. Затем их почленно складывают и получают общее уравнение реакции:



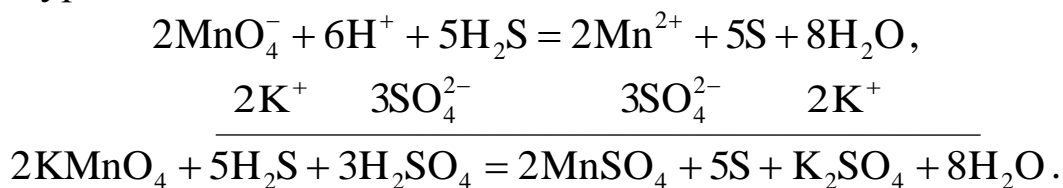


4. Сокращают одинаковые ионы, имеющиеся слева и справа, и получают уравнение реакции в молекулярно-ионном виде:



5. Записывают уравнение реакции в молекулярном виде.

Для этого в левой части молекулярно-ионного уравнения к каждому аниону приписывают соответствующий катион, а к каждому катиону – анион. Затем тоже делают и в правой части уравнения:



Сравнивая оба метода, легко убедиться в том, что метод полуреакций имеет ряд преимуществ.

Так, он позволяет избежать применения формальной величины «степень окисления». В методе полуреакций не нужно знать степеней окисления атомов. В нем применяются не гипотетические частицы ( $\text{S}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ), а реально существующие ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ). В этом методе видна роль среды как активного участника процесса. Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества, они появляются в уравнении реакции при его составлении.

Однако этот метод следует применять только при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах.

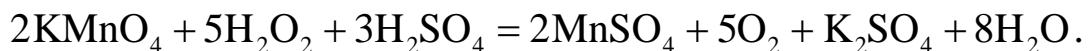
Необходимо также учитывать, что механизм реакции, описываемый с помощью полуреакций, далек от истинного.

Имеющиеся данные, полученные при исследовании окислительно-восстановительных реакций, доказывают, что в большинстве случаев процессы окисления и восстановления связаны не с переносом электронов, а с переносом атомов. Установлено, что в общем случае перенос положительно заряженной группы атомов или отдельного атома эквивалентен переносу электронов, а отрицательно заряженной группы атомов или атома – присоединению электронов.

В заключение отметим, что такой чисто алгебраический способ подбора коэффициентов, основанный на законе сохранения массы веществ, может привести к грубым ошибкам, так как равенство числа атомов в обеих частях уравнения является, конечно, необходимым, но недостаточным условием правильности уравнения. Например, уравнение реакции



на первый взгляд составлено правильно, но тем не менее оно совершенно неверно. Эта реакция используется в аналитической химии для количественного определения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и в действительности имеет вид:



Критерий применимости алгебраического метода подбора коэффициентов может быть определен при сравнении числа участвующих в реакции веществ (как исходных, так и продуктов) и числа химических элементов в них. Чаше всего число веществ на единицу превышает число элементов. Математически это означает, что коэффициенты в таком уравнении могут быть подобраны одним единственным способом. Если же число веществ превышает число элементов на 2 и более, то теоретически можно получить бесконечное количество не сводящихся друг к другу решений. В ряде случаев только одно из них имеет химический смысл, иногда – несколько. Последнее относится к так называемым *НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ*, представляющим собой суммарное уравнение нескольких параллельных процес-

сов, имеющих место при данном взаимодействии.

*Таким образом, для правильности и однозначности написания уравнения химической реакции часто необходима дополнительная информация, основанная на экспериментальных данных.* Однозначно можно подобрать коэффициенты только для стехиометрических реакций.

### 1.5. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций

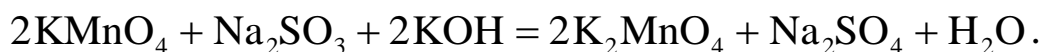
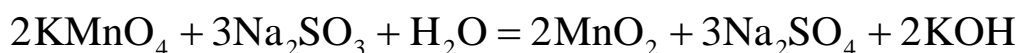
На протекание окислительно-восстановительных реакций в водных растворах оказывают влияние различные факторы. Изменение таких факторов в той или иной мере отражается на протекании реакций.

Влияние температуры на окислительно-восстановительные реакции сравнительно невелико, так как водные растворы существуют лишь в узком температурном интервале, и чаще всего выражается лишь в изменении скорости реакции. Еще в меньшей степени сказывается влияние давления.

Наиболее важным фактором является кислотность среды (концентрации гидратированных катионов водорода и гидроксид-ионов). Обычно говорят при этом о влиянии pH среды.

*От pH среды зависит, будет или нет данное соединение окислителем (восстановителем).* Например, ионы  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  являются окислителями, а ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  являются восстановителями только в кислой среде.

*pH среды определяет продукты взаимодействия одних и тех же исходных веществ.* Это можно проиллюстрировать на примере взаимодействия перманганата калия и сульфита натрия:



Перманганат калия, являясь окислителем, наибольшую окислительную активность проявляет в сильноокислой среде, восстанавливаясь до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Это объясняется тем, что ионы водорода легко внедряются в анионы  $\text{MnO}_4^-$ , вызывая, вследствие сильного поляризующего действия, ослабление связи между атомами марганца и кислорода. Тем самым облегчается действие восстановителя.

В нейтральной и слабощелочной средах ионы  $\text{MnO}_4^-$  проявляют меньшую окислительную активность и восстанавливаются до  $\text{MnO}_2$ .

В сильнощелочной среде ион  $\text{MnO}_4^-$  имеет минимальную окислительную активность и восстанавливается до иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Это связано с тем, что поляризующее действие молекул воды гораздо слабее, чем влияние ионов  $\text{H}^+$ , а гидроксид-ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь атомов марганца и кислорода.

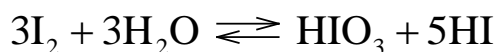
***На течение окислительно-восстановительных реакций оказывает влияние не только природа вещества, служащего средой, но и его концентрация.*** Так, реакция диспропорционирования хлора, брома и йода в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному. Например, в случае хлора при нагревании в концентрированном растворе она протекает так



а в холодном разбавленном растворе



***В ряде случаев, меняя среду, можно изменить направление процесса.*** Например, реакция



в щелочной среде идет слева направо, в кислой – справа налево.

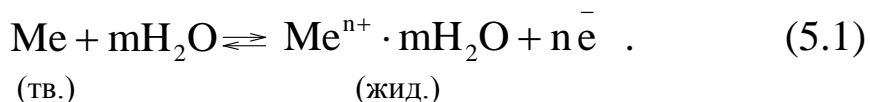
## 2. Электродные потенциалы

### 2.1. Электродные потенциалы металлов и факторы, влияющие на их величину

*ЭЛЕКТРОДОМ* называют систему, состоящую из двух контактирующих фаз: вещества с электронной проводимостью (металл или полупроводник) и ионного проводника (расплав, раствор электролита, твердый электролит).

Представим себе, что пластинка какого-нибудь металла погружена в чистую воду. Кристаллическая решетка металла состоит из положительно заряженных ионов металла, находящихся в узлах решетки и свободных валентных электронов (электронный газ). Выход катионов металла из решетки металла мало вероятен, так как этот процесс требует больших энергетических затрат. При погружении металла в воду катионы его поверхностного слоя под действием полярных молекул воды переходят из металла в жидкость, гидратируясь при этом. В результате такого перехода нарушается первоначальная электронейтральность металла и раствора. Жидкость заряжается положительно, а металл – отрицательно, поскольку на нем появляется избыток электронов.

По мере перехода катионов металла в водную среду увеличивается как отрицательный заряд металла, так и положительный заряд раствора. Выход положительно заряженных ионов металла из поверхностного слоя кристаллической решетки отрицательно заряженного металла затрудняется действием электростатических сил притяжения. Они же способствуют обратному процессу – переходу катионов металла из электролита в металл. При этом происходит разрушение гидратной оболочки иона металла. Когда скорости растворения металла и его осаждения сравниваются, установится подвижное равновесие, которое можно представить в виде:



Процесс обмена ионами приводит к образованию на границе металл-раствор **ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ** (рис. 5.1, а), т. е. к разделению электрических зарядов. Количественной характеристикой такого процесса служит **ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ**, выраженный в вольтах (В) (**СКАЧОК ПОТЕНЦИАЛА между поверхностным слоем металла и слоем прилегающего к нему раствора**).

В формировании двойного электрического слоя, точнее его ионной обкладки, принимают участие как электростатические силы, под влиянием которых гидратированные катионы металла подходят к поверхности электрода, так и силы теплового движения. В результате действия последних двойной электрический слой приобретает размытое, диффузное строение.

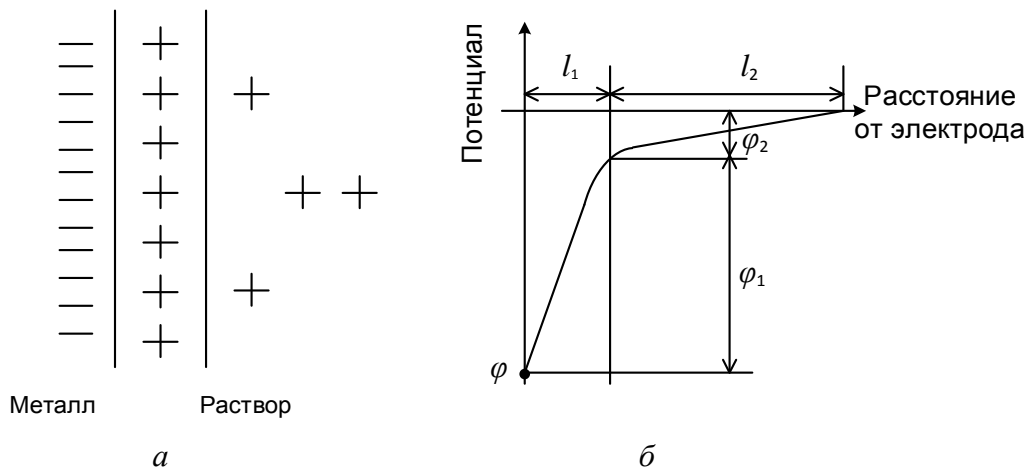


Рис. 5.1. Схема двойного электрического слоя (а) и распределения потенциала у отрицательно заряженного электрода (б)

Под строением двойного электрического слоя понимают распределение зарядов в его **ИОННОЙ ОБКЛАДКЕ**. В упрощенном виде ее можно представить, состоящей из двух частей: плотной и диффузной (рис. 5.1,б). **ПЛОТНАЯ ЧАСТЬ** образована ионами, непосредственно прилегающими к металлу. Ее толщина  $l_1$ , порядка  $10^{-8}$  см. **ДИФФУЗНАЯ ЧАСТЬ** создана ионами, находящимися на расстояниях от металла,

превышающих радиус сольватированного иона металла. Толщина диффузного слоя  $l_2 \approx 10^{-7} - 10^{-3}$  см.

Величина скачка потенциала  $\varphi$  на границе раствор-металл складывается из суммы скачков потенциалов в плотной ( $\varphi_1$ ) и диффузной ( $\varphi_2$ ) частях двойного электрического слоя:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2.$$

Таким образом, если жидкая среда – чистая вода, то любой металл, в нее погруженный, будет заряжаться отрицательно, а прилегающий слой жидкости – положительно. Однако количественно для разных металлов будут наблюдаться существенные различия. Это объясняется неодинаковой энергией связи катионов этих металлов в кристаллической решетке и их различной гидратируемостью.

Если же металлическую пластину погрузить не в чистую воду, а в раствор соли этого металла, то равновесие (5.1) смещается.

Незначительное повышение концентрации ионов данного металла в растворе сдвинет равновесие влево. Будет облегчаться процесс перехода ионов из раствора в металл, и, следовательно, равновесие установится при другом значении электродного потенциала. Металлы в таком растворе будут заряжаться отрицательно, но в меньшей степени, чем в чистой воде.

Если металлическую пластинку погрузить в водный раствор его соли с достаточно большой концентрацией ионов, то имеющиеся в избытке ионы металла будут выделяться на поверхности пластинки с большей скоростью, чем происходит их переход из металла в раствор. В результате поверхность металла получит положительный заряд, а раствор – отрицательный из-за избытка анионов соли. И в этом случае на границе металл-раствор также возникает двойной электрический слой, и, следовательно, определенная разность потенциалов между металлом и раствором.



Очевидно, что можно подобрать такую концентрацию раствора соли металла, что из раствора будет осаждаться на единицу поверхности металла столько же катионов металла, сколько их за это же время выходит из металла в двойной электрический слой. В этом случае поверхность металла заряжаться не будет.

*Таким образом, потенциал каждого электрода зависит от природы металла и растворителя, концентрации, точнее активности ионов металла в растворе, и температуры.*

## 2.2. Понятие о стандартных электродных потенциалах. Стандартный водородный электрод. Ряд напряжений

Непосредственно измерить величину потенциала отдельного электрода не представляется возможным. Поэтому электродные потенциалы измеряют путем сравнения их с потенциалом другого электрода. В качестве такого электрода сравнения принят **СТАНДАРТНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД** (рис. 5.2).

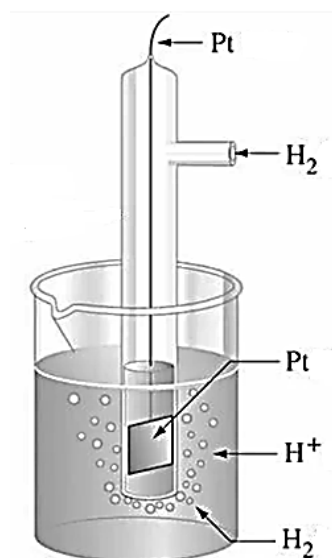
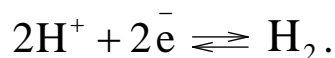


Рис. 5.2. Схема стандартного водородного электрода

Он состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью (мелко раздробленная платина, хорошо адсорбирующая газообразный водород). Электрод погружен в водный раствор серной кислоты с активностью ионов водорода, равной единице, и омывается продуваемым через электролит газообразным водородом под давлением  $1,01 \cdot 10^5$  Па (1 атм).

***Величину потенциала такого электрода условно принимают за нуль при всех значениях температур.***

На поверхности платиновой пластинки протекает следующий процесс:

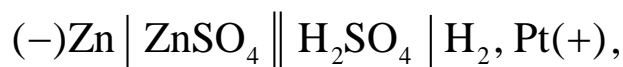


Схематически водородный электрод обозначают так:

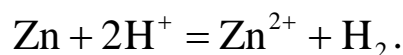


где вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз, между которыми есть скачок потенциалов. Запятой отделяют различные ионы или молекулы, сосуществующие в одной фазе.

Если электрод, состоящий, например, из металлического цинка, погруженного в раствор его соли  $\text{ZnSO}_4$ , соединить с помощью трубки, заполненной раствором инертного электролита (**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МОСТИК**), то получится система, схема которой может быть записана следующим образом:



где двойная вертикальная черта обозначает электролитический контакт между электродами. В системе осуществляется суммарная реакция:



**ЭЛЕКТРОДВИЖУЩУЮ СИЛУ (Е)** этой системы легко измерить. Эта величина и будет **ОТНОСИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОДНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ**.

***Если активность ионов металла в растворе равна единице и измерения проводятся при температуре Т, то***

*полученная величина относительного электродного потенциала будет называться СТАНДАРТНЫМ ЭЛЕКТРОДНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ при температуре  $T$  и, обычно, обозначается  $E_{\text{Me}}^0$ . Сведения о величинах  $E_{\text{Me}}^0$ , измеренных при  $T = 298 \text{ K}$ , имеются в справочных таблицах.*

Если стандартный электродный потенциал какого-либо металла больше водородного, то его принято считать **положительным**, если меньше – **отрицательным**.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов при  $T=298 \text{ K}$ , получают **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ**, или, точнее **РЯД СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ**:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd,  
Co, Ni, Sn, **H**, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов. **Чем левее в ряду напряжений находится металл, тем он химически активнее, тем легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.**

Любой металл этого ряда, химически не взаимодействующий с водой, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей.

Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют (восстанавливают) его из разбавленных, не проявляющих окислительных свойств кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.).

Однако, следует иметь в виду, что некоторые металлы ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  и др.) не реагируют с водой в связи с наличием на их поверхности защитной оксидной пленки. Эта пленка часто препятствует вытеснению этими металлами из растворов других металлов, менее активных. Если пленку оксида разрушить, то такое взаимодействие станет возможным.

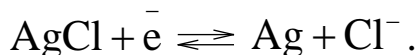
Кроме того, **следует помнить, что ряд напряжений построен на основании стандартных электродных потенциалов ( $E^0$ ), относящихся к определенным условиям (стандартным).** Изменения величины  $E_{\text{Me}}^0$  в условиях, от-

личных от стандартных ( $a_{Me} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $P = 1,01 \cdot 10^5$  Па, температура  $T$ ), могут быть настолько значительными, что вытеснение одного металла другим пойдет в «обратном порядке». Такие изменения  $E^0_{Me}$  вызывают природа растворителя, солевой фон и величина рН раствора, комплексообразование и т. д.

Обратим внимание на то, что для неметаллов также составлен ряд напряжений в соответствии с изменением их стандартных электродных потенциалов.

В заключение отметим, что практически приготовление и использование водородного электрода представляет большие трудности. Сложно добиться, чтобы давление газообразного водорода точно равнялось 1 атм. и поступал он для насыщения платины со строго постоянной скоростью. Кроме того, водород должен быть совершенно чистым, так как даже малые количества некоторых примесей «отравляют» поверхность платины. Поэтому на практике широко применяют другие, менее громоздкие электроды – хлорсеребряный и каломельный. Их называют **ЭЛЕКТРОДАМИ СРАВНЕНИЯ**. Как показал опыт, эти электроды обладают постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом.

Наиболее прост **ХЛОРСЕРЕБРЯНЫЙ ЭЛЕКТРОД**. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем труднорастворимого хлорида серебра и вставленную в стеклянную трубку. Стеклопаянная трубка заполнена водным раствором KCl или HCl. В нем имеет место следующая электродная реакция:



Схематически хлорсеребряный электрод записывается следующим образом:



Потенциал хлорсеребряного электрода имеет положительный знак по отношению к стандартному водородному электроду.



### 2.3. Уравнение Нернста

Электродный потенциал металла зависит от свойств металла, активности его ионов в водном растворе ( $a_{Me^{n+}}$ ) и температуры (Т). В условиях, отличных от стандартных, его величину можно рассчитать *ПО УРАВНЕНИЮ НЕРНСТА*

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}},$$

где  $E_{Me}^0$  – стандартный электродный потенциал этого металла в вольтах; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/К·моль; n – число молей электронов, участвующих в процессе; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;  $a$  – активность ионов  $Me^{n+}$ .

Для расчета электродных потенциалов при  $T = 298$  К уравнение Нернста можно упростить, подставив в него значения постоянных R, F, T и введя множитель 2,3 (переход к десятичным логарифмам). В результате получим:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}.$$

В случае предельно разбавленных растворов  $a \approx c$  и тогда можно записать:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}],$$

где  $[Me^{n+}]$  – равновесная концентрация ионов металла в водном растворе.

### 3. Гальванические элементы. Электродвижущая сила гальванических элементов

*ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ – это устройство, в котором энергия химической (окислительно-восстановительной) реакции превращается в электрическую.*

Гальванический элемент состоит из двух электродов (полуэлементов), соединенных между собой электролитическим мостиком.

Возникновение электрического тока в гальваническом элементе обусловлено разностью электродных потенциалов взятых электродов и сопровождается химическими превращениями, протекающими на электродах.

В качестве простейшего гальванического элемента рассмотрим элемент Якоби-Даниэля (рис. 5.3).

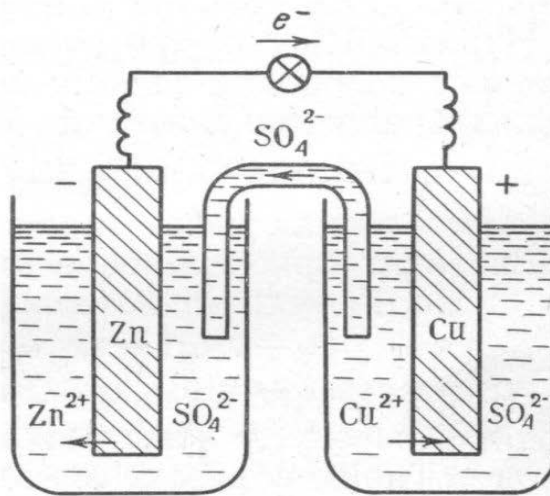


Рис. 5.3. Схема гальванического элемента Якоби-Даниэля

Этот элемент состоит из цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка (цинковый электрод) и медной пластинки, погруженной в раствор сульфата меди (медный электрод). Оба раствора соединены электролитическим мостиком.

Гальванический элемент можно записать условно в виде электрохимической схемы:



При разомкнутой внешней цепи на цинковом электроде происходит окисление атомов цинка (растворение цинка):



Цинк является источником электронов.

На медном электроде происходит восстановление ионов металла (осаждение меди):



Установившимся в результате этих процессов равновесиям в стандартных условиях соответствуют стандартные электродные потенциалы:

$$E_{\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}, \quad E_{\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

Тогда разность потенциалов двух электродов:

$$\Delta E^0 = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

Эта величина называется *СТАНДАРТНОЙ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛОЙ* (э.д.с.) гальванического элемента.

Э.д.с. гальванического элемента в реальных условиях может быть определена так:

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}.$$

В соответствии с уравнением Нернста запишем:

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad \text{и} \quad E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Вычитая второе уравнение из первого, получим:

$$\Delta E = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

В случае предельно разбавленных растворов и  $T = 298 \text{ К}$  можно записать:

$$\Delta E = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad \text{или}$$

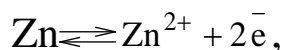


$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]},$$

где  $\Delta E^0$  – стандартная э.д.с. гальванического элемента;  $[\text{Cu}^{2+}]$  и  $[\text{Zn}^{2+}]$  – равновесные концентрации ионов металла в соответствующих растворах.

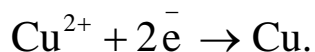
При замыкании внешней электрической цепи через нагрузку, например электролампу, электроны от электрода с меньшим потенциалом (цинкового) переходят к электроду с большим потенциалом (медному). Это движение электронов (электрический ток) обуславливает работу потребителя электроэнергии (свечение лампы).

Переход электронов от цинкового электрода к медному приводит к нарушению первоначального равновесия (5.2). Однако оно будет, пока существует электрохимическая система  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ , поддерживаться за счет протекания процесса окисления:



т. е. за счет перехода ионов  $\text{Zn}^{2+}$  из металла в раствор. Этот процесс сопровождается появлением новых электронов на цинковом электроде. **Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется АНОДОМ.**

Электроны, перешедшие по внешней цепи на медный электрод, также должны нарушить равновесие (5.3). Однако пока существует электрод  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ , соответствующий потенциал будет поддерживаться за счет потребления электронов в процессе восстановления ионов меди:



**Электрод, на котором протекает реакция восстановления, называется КАТОДОМ.**

Одновременно часть ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  переходит по электролитическому мостику в сосуд с раствором  $\text{ZnSO}_4$ .

Суммируя анодную (окисление) и катодную (восстановление) реакции, получим уравнение окислительно-восстановительного процесса:



самопроизвольное протекание которого и обуславливает работу гальванического элемента. В этой реакции происходит вытеснение активным металлом менее активного из раствора его соли.

***В гальваническом элементе процессы окисления и восстановления пространственно разделены, но протекают одновременно и взаимосвязано.***

Гальванические элементы можно использовать только в течение ограниченного промежутка времени, пока исходные материалы не будут израсходованы (например, вся медь не выделится из раствора на медном электроде или растворится весь цинковый электрод).

Если состояние электродов и раствора может быть восстановлено путем пропускания электрического тока в направлении, обратном направлению тока в гальваническом элементе, то такие элементы называют **АККУМУЛЯТОРАМИ**. Аккумуляторы являются химическими источниками тока многократного и обратимого действия.

#### 4. Топливные элементы

***Особенностью топливных элементов является то, что в них активные материалы, обеспечивающие токообразующий процесс, вводятся по мере их расходования, а продукты окислительно-восстановительной реакции удаляются.*** Эти химические источники тока могут работать (разряжаться) непрерывно в течение длительного времени (несколько лет).

В качестве окисляющихся веществ в них используют обычное топливо, например, природный газ или другие вещества, получаемые из топлива ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и т. д.). Поэтому их

называют топливными элементами. В качестве окислителя чаще всего используют кислород или воздух.

Принцип работы топливных элементов такой же, как и во всех химических источниках тока. Электрический ток является результатом окислительно-восстановительной реакции на электродах. Практически во всех топливных элементах эти реакции протекают на поверхности индифферентных электродов (не вступающих в химические реакции). Таковыми являются электроды, изготовленные в виде простых трубок из графита, платины, серебра, никеля и других металлов.

Водород – энергетически наиболее выгодный вид топлива. Именно в связи с этим широкое распространение находят водородно-кислородные топливные элементы. Рассмотрим электродные процессы, протекающие в таком топливном элементе.

Электродным материалом в нем является графит или специально приготовленный никель (с развитой поверхностью и катализирующими добавками). В качестве электролита используется 30–40 % раствор КОН. К аноду непрерывно под небольшим избыточным давлением подается водород, а к катоду – кислород. Схематически такой элемент (рис. 5.4) можно представить так:

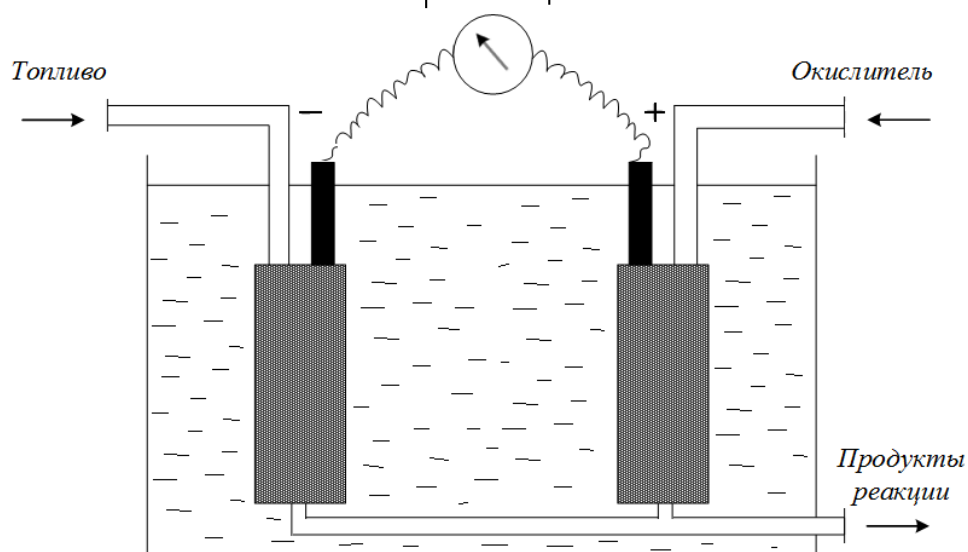
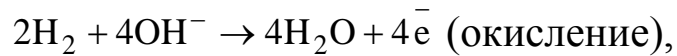


Рис. 5.4. Схема топливного элемента

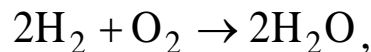
При работе элемента на отрицательном электроде (аноде) в щелочной среде протекает электродная реакция



а на положительном (катоде)



В электролите гидроксид-ионы переносятся к аноду (внутренняя цепь). Суммарная реакция в элементе



т. е. в этом топливном элементе осуществляется процесс сгорания водорода.

Для эффективной работы топливных элементов используют катализаторы, которые находятся на поверхности электрода или входят в его состав. Для водородного электрода катализаторами являются платиновые металлы, а для кислородного – смеси из Co и Al или Fe, Mn и Ag.

#### 4.1. Биотопливные элементы

Идея получения электричества с использованием механизмов живой природы реализуется в экологически безопасных, неиссякаемых и недорогих *БИОЛОГИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ* (БТЭ). В таких электрохимических устройствах солнечная энергия, аккумулированная в биомассе в виде химических связей, превращается в электрическую энергию с помощью биокатализаторов. Ими могут быть ферменты (ферментные топливные элементы) или органеллы и целые клетки (микробные топливные элементы), в которых энергия трансформируется за счет метаболической активности микроорганизмов.

*МИКРОБНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ* (МТЭ) по своей сути является преобразователем энергии с двумя камерами, разделенными полупроницаемой перегородкой (рис. 5.5).

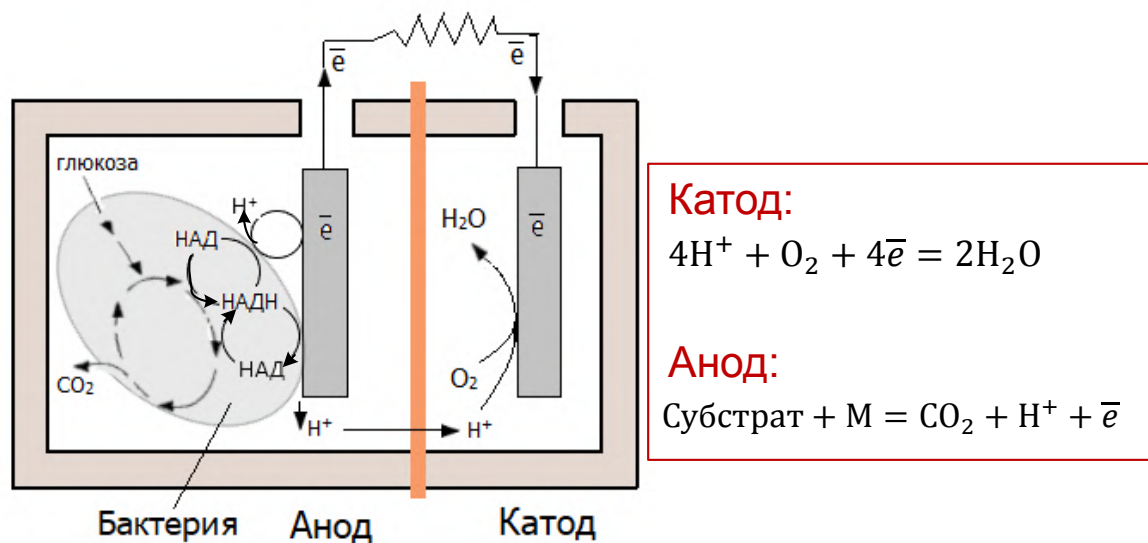


Рис. 5.5. Микробный топливный элемент

Микроорганизмы, производящие электричество, взятые из их естественной среды обитания, находятся в анодной камере. В ней поддерживаются анаэробные условия. Катод находится в аэробных условиях. Катодное отделение насыщается воздухом, из которого используется кислород. Суть работы МТЭ заключается в «отрыве» микроорганизмами электронов от субстрата питания (смесь, используемая как питательная среда для выращивания микроорганизмов) и передача их на анод. Бактерии внутри анодной камеры получают углеродный источник энергии, который необходим им для роста и поддержания жизнедеятельности. Они расщепляют углеводы до углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), протонов ( $\text{H}^+$ ) и электронов. Но потому, что они находятся в камере с электродом, единственным путем к выживанию для них будет переработка органического субстрата, и они осуществляют анаэробное дыхание через этот электрод.

Уникальной чертой этой технологии является то, что бактерии делают ровно то же самое, что и в естественных условиях, однако в МТЭ в результате анаэробного дыхания электроны покидают внутренность бактериальной клетки и попадают на электрод. В природе в аэробных условиях бак-

терии используют кислород или нитраты в качестве акцепторов. Электроны, под действием разности окислительно-восстановительных потенциалов, двигаются к катоду, на котором происходит восстановление кислорода. Одновременно с отрывом электронов от субстрата, образуются протоны водорода. Они через ионоселективную мембрану переходят из анодной камеры в катодную, где, соединяясь с кислородом, образуют воду. Генерируемый здесь электрический потенциал не так велик – он составляет чуть более 1 вольта. Но зато в такой системе можно использовать в качестве топлива практически любые органические субстраты, лишь бы они усваивались бактериями. Таким образом, выработку электроэнергии можно вести, перерабатывая самые различные органические продукты.

Производительность такой технологии пока не велика, но её развитие идёт бурными темпами. Факторы, сдерживающие широкое внедрение в жизнь МТЭ: высокая стоимость материала электродов (обычно Pt) и малый ток на выходе.

**ФЕРМЕНТНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.** Перенос электронов с топлива на электрод возможен с помощью *иммобилизованных* (неподвижных) *ферментов*. Применение иммобилизованных ферментов вместо микробных клеток обещает сделать процессы трансформации энергии химических связей в электрическую энергию более выгодными. Окисление субстрата происходит на электроде (аноде). Посредником между субстратом и анодом является фермент. Полному окислению субстратов могут способствовать мультиферментные системы, имитирующие метаболизм бактерий. Существует два способа дальнейшей передачи электронов на электрод: с участием медиатора (посредника) и непосредственный транспорт электронов на электрод. Фермент может быть иммобилизован на электроде или находится вместе с субстратом.

Еще одним видом БТЭ являются **РАСТИТЕЛЬНО-МИКРОБНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**. Они генерируют электричество из живых растений. При этом так же исполь-



зуется энергия фотосинтеза, которая заключена в биологический материал. Бактерии в почве разлагают его, при этом освобождаются электроны, которые можно собирать, разместив электроды в специальном месте. Топливный элемент вырабатывает до 70 % энергии, которая получена с помощью фотосинтеза и не может быть использована растением. Лишнюю энергию растения выводят через корни в виде сока. Важно отметить, что система не влияет на рост растения и не приносит вреда окружающей среде. Довершают начатый растением процесс бактерии, находящиеся вокруг корней. Они перерабатывают этот органический остаток, а в качестве побочного продукта – выпущенные электроны. Суть в том, что размещая электроды близко к бактериям, можно поглощать эти электроны.

**Таким образом, топливные элементы позволили реализовать идею использования энергии окисления (сгорания) топлива для непосредственного получения электроэнергии. Их коэффициент полезного действия приближается к 80 %. В настоящее время лучшие топливные и атомные электростанции имеют К.П.Д. не более 40 %.**

Высокий коэффициент использования топлива, непрерывность и длительный срок работы открывают перед топливными элементами перспективы широкого применения. Уже сейчас они с успехом используются на спутниках и космических кораблях и не только в качестве источников электроэнергии. С их помощью получают чистейшую питьевую воду. Перспективно применение топливных элементов вместо двигателей внутреннего сгорания.

Сферой приложения биотопливных элементов может быть **утилизация органических отходов с одновременной выработкой электричества.** Большую часть антропогенных отходов, в том числе и органических, можно использовать как источник энергии. Так, отходы сельского хозяйства и деревоперерабатывающей промышленности, пищевые и др. могут обеспечивать энергией потребителей в населённых пунктах, сельскохозяйственных и промышленных зонах за счет небольших



установок по переработке. Это позволит решить проблему избыточного накопления органических отходов и снизить зависимость потребителей от традиционных источников энергии.

В заключение отметим, что химические источники тока используются всюду. Это и миниатюрные батарейки в часах (их мощность  $10^{-5}$  ватта), и аккумуляторные батареи на подводных лодках, развивающие мощность до  $10^7$  ватт. Если бы все химические источники тока, существующие в мире (в том числе и топливные элементы), удалось одновременно включить, то они бы развили суммарную мощность, сравнимую с мощностью всех электростанций планеты (около  $10^9$  квт).

## **5. Вычисление изменения энергии Гиббса окислительно-восстановительных реакций по значению э.д.с.**

Известно, что при постоянных  $P$  и  $T$  самопроизвольным изменениям в системе соответствует уменьшение энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Это справедливо и для окислительно-восстановительных процессов, протекающих в гальваническом элементе. Следовательно,  $\Delta G$  и  $\Delta E$ , количественно характеризующие эти процессы, должны быть взаимосвязаны.

Если химическая электродная реакция протекает в обратимых условиях и перенос электронов происходит под воздействием разности потенциалов ( $\Delta E$ ), то совершенная при этом полезная работа будет максимальной. Ее можно рассчитать так:

$$A = nF\Delta E,$$

где  $\Delta E$  – э.д.с. гальванического элемента;  $n$  – число молей перенесенных электронов;  $F$  – постоянная Фарадея. Эта максимальная работа совершается за счет самопроизвольно протекающей реакции. При постоянных  $P$  и  $T$  она равна убыли энергии Гиббса, то есть  $A = -\Delta G$ , следовательно,

$$\Delta G = -nF\Delta E.$$

Если система находится в стандартном состоянии при



температуре  $T$ , то последнее уравнение можно записать так:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0.$$

Таким образом, зная э.д.с, можно рассчитать термодинамические характеристики и наоборот.

Используя выражение  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ , можно, зная значение  $\Delta E^0$ , вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе. Так, приравняв правые члены двух последних уравнений, получим:

$$-RT \ln K_p = -nF\Delta E^0.$$

Отсюда легко найти константу равновесия:

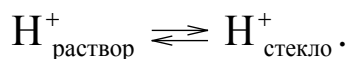
$$\ln K_p = \frac{nF}{RT} \cdot \Delta E^0.$$

## 6. Потенциометрическое определение pH

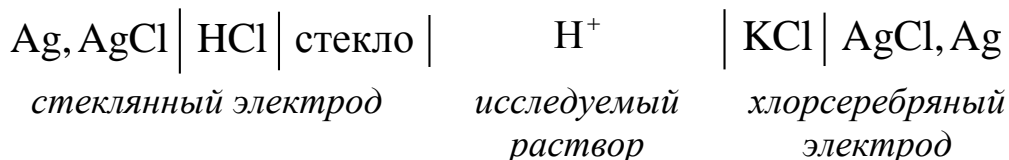
Для определения активности (концентрации) различных ионов на практике часто используют гальванические элементы, составленные из двух электродов – электрода сравнения и *ИНДИКАТОРНОГО*, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемого иона в растворе.

Для определения активности ионов водорода таким индикаторным электродом является стеклянный электрод.

*СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД* представляет собой трубку из стекла определенного химического состава, на конце которой имеется шарик с очень тонкими стенками. Внутрь трубки наливают раствор хлористоводородной кислоты с  $C_{\text{экв}} = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> и погружают в него миниатюрный хлорсеребряный электрод. Наружная поверхность стеклянного шарика служит источником водородных ионов и обменивается ими с раствором подобно водородному электроду. Иными словами, электродная реакция сводится здесь к обмену ионами водорода между двумя фазами – раствором и стеклом:



Если в качестве электрода сравнения взять хлорсеребряный электрод, то получают следующую электрохимическую цепь (гальванический элемент):



Измерив экспериментально э.д.с. этого гальванического элемента и зная потенциал хлорсеребряного электрода сравнения, можно определить потенциал стеклянного электрода, который связан с активностью ионов водорода в исследуемом растворе:

$$E_{\text{ст.эл.}} = E^0_{\text{ст.эл.}} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

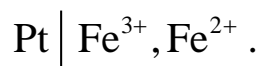
Перед работой стеклянный электрод калибруют: измеряют его потенциал в буферных растворах с известными значениями pH и строят графическую зависимость его потенциала от pH.

Затем, измерив потенциал этого же стеклянного электрода в исследуемом растворе, по калибровочной кривой легко находят значение pH раствора.

Стеклянный электрод прост, практически не чувствителен к различным примесям в растворе, позволяет определять pH раствора в достаточно широком диапазоне значений, и при этом в систему не вводятся посторонние вещества. К недостаткам стеклянного электрода следует отнести его хрупкость и большое внутреннее сопротивление. Поэтому измерение э.д.с. гальванических элементов, составленных с его участием, возможно только с помощью специальных усилителей – электронных потенциометров (*pH - МЕТРОВ*).

## 7. Окислительно-восстановительные потенциалы

В результате окислительно-восстановительных процессов, протекающих в рассмотренных ранее металлических электродах, изменяется материал электрода. Например, в электроде  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$  происходит растворение цинка. Однако могут быть построены такие электроды, материал которых не претерпевает изменений. Они являются лишь передатчиками электронов. Такой электрод можно получить, если погрузить пластинку из инертного материала (Pt, Au, графит) в раствор, содержащий, например, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Его схему можно записать так:

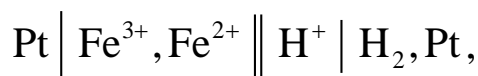


В данном электроде протекает процесс:



Между платиновой пластинкой и раствором возникает потенциал, который называют **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ (ОВП)**.

Величину ОВП измеряют, как обычно, используя в качестве электрода сравнения стандартный водородный электрод. Таким образом измеряется э.д.с. гальванического элемента:



являющаяся ОВП. Если при этом активности окисленной ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и восстановленной ( $\text{Fe}^{2+}$ ) форм равны единице, то величина ОВП называется **СТАНДАРТНЫМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ**. Его обозначают  $E_{\text{Ок/Вос}}^0$  или  $E_{\text{Ох/Red}}^0$ .

Стандартные электродные потенциалы, определенные таким образом (обычно при  $t=25^\circ \text{C}$ ), для различных окислительно-восстановительных систем приводятся в справочниках.

В нашем примере  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$ . Это, в соответствии с формулой  $\Delta G = -nFE^0$ , означает, что в реакции (5.4) равновесие смещено вправо ( $\Delta G^0 < 0$ ).

Положительное значение ОВП показывает, что в данных условиях  $\text{Fe}^{3+}$  (окисленная форма) является более сильным окислителем, чем окисленная форма  $\text{H}^+$  в стандартном электроде сравнения, и поэтому восстанавливается  $\text{Fe}^{3+}$ , а не  $\text{H}^+$ . Электроны при этом движутся от водородного электрода.

Следует иметь в виду, что металлы, погруженные в растворы своих солей (при  $a = 1$ ), представляют собой аналогичные окислительно-восстановительные системы. Поэтому их стандартные электродные потенциалы ( $E_{\text{Me}}^0$ ) и стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ( $E_{\text{Ок/Вос}}^0$ ) в справочниках обычно помещают в одних таблицах.

Окислительно-восстановительный потенциал в реальных условиях (отличающихся от стандартных) может быть рассчитан по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Ок/Ред}} = E_{\text{Ок/Ред}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Ред}}}.$$

Для рассматриваемого электрода оно имеет вид:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

В случае предельно разбавленных растворов ( $a \approx c$ ),  $t = 25^\circ \text{C}$ , и, переходя к десятичным логарифмам, получится:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

## 8. Направление окислительно-восстановительных реакций

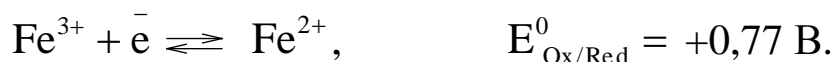
Окислительно-восстановительные реакции широко распространены. Поэтому часто необходимо знать, в каком направлении пойдет процесс и может ли он вообще при данных условиях происходить. Ответить на эти вопросы можно, используя ОВП. При этом необходимо помнить, что **ОВП является количественной характеристикой как процесса окисления, так и обратного ему процесса восстановления. Чем больше величина положительного потенциала, тем больше окислительная способность системы, и тем меньше ее восстановительная способность или иначе, чем больше абсолютная величина отрицательного потенциала, тем больше восстановительная способность системы и меньше ее окислительная способность.**

Например, сравним окислительные способности  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{MnO}_2$  в кислой среде:



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал первой реакции больше, значит ион  $\text{MnO}_4^-$  в стандартных условиях обладает более высокой способностью принимать электроны, и он будет как окислитель сильнее и активнее действовать по сравнению с  $\text{MnO}_2$ .

Определим, возможно ли взаимодействие галогенов с ионом  $\text{Fe}^{2+}$  и перевод последнего в  $\text{Fe}^{3+}$  в стандартных условиях. Из справочных таблиц известно, что стандартный ОВП реакции:

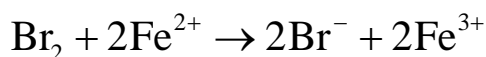


В таблицах найдем также величины ОВП для реакций:



Сопоставляя величины приведенных ОВП, приходим к выводу, что в качестве окислителя в этом случае могут быть галогены  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$ , характеризующиеся большим значением потенциала.

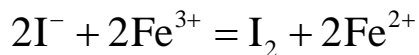
Так, например, возможна реакция:



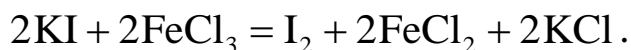
То, что реакция будет протекать именно в этом направлении, можно показать также расчетом э.д.с.:

$$\Delta E^0 = 1,07 - 0,77 = 0,3 \text{ В}.$$

Положительная величина э.д.с. свидетельствует о том, что процесс протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ). Таким образом, фтор, хлор, бром могут переводить  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Йод же в связи с низким значением его окислительно-восстановительного потенциала не способен осуществлять такой перевод. В случае с йодом возможна только противоположная реакция, в которой ионы  $\text{Fe}^{3+}$  будут окислителями для ионов йода



или в молекулярном виде



При решении подобных задач в условиях, отличных от стандартных, необходимо учитывать активности ионов и pH среды.



С помощью окислительно-восстановительных потенциалов можно определить не только возможность протекания реакции, но и вычислить константу равновесия окислительно-восстановительного процесса.

В заключение отметим, что *величина ОВП говорит о вероятности осуществления процесса, а не о скорости его протекания*. Часто в результате действия кинетических факторов осуществляется не та реакция, которая кажется наиболее вероятной при сопоставлении ОВП.

## 9. Коррозия металлов. Виды коррозии. Методы защиты от коррозии

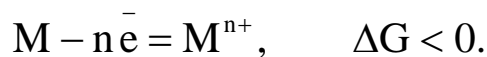
Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения материалов под воздействием на них внешней среды. Коррозии подвержены многие конструкционные материалы. Особенно большой ущерб приносит коррозия металлов и их сплавов. Ежегодно из-за коррозии теряется огромное количество металла (до 20 % от получаемого количества черных металлов). Еще больший вред приносит выход из строя из-за коррозии различных металлических конструкций, сложной аппаратуры, машин и приборов. Часто происходят утечки нефти и газа из подвергающихся коррозии трубопроводов, простой оборудования и т. д.

В пищевой промышленности очень коррозионно-активными средами являются плодово-ягодные соки, вино-материалы, этиловый спирт, пивное сусло и пиво, тесто, патока, карамельные сиропы.

В результате коррозии металлов самопроизвольно совершаются процессы, обратные процессам, протекающим при извлечении металлов из руд. Если получение металлов представляет собой процесс восстановления



то коррозия металлов является процессом окисления



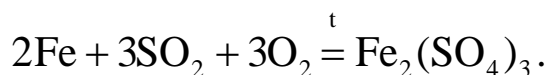
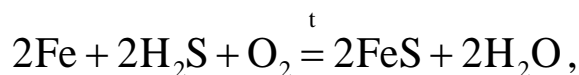
Таким образом, первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов и возможность их самопроизвольного перехода в более устойчивое (окисленное) состояние.

В зависимости от характера разрушения металлов различают *СПЛОШНУЮ КОРРОЗИЮ*, охватывающую всю поверхность металла, и местную, локализирующуюся на определенных участках. Последняя бывает в виде пятен (*ПЯТНИСТАЯ*) и точек (*ПИТТИНГОВАЯ*).

По механизму протекания обычно различают химическую, биохимическую и электрохимическую коррозию.

**ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.** *Этот вид коррозии обусловлен взаимодействием (окислением) металлов с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока.* Такой коррозии подвергаются детали и узлы двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин.

Приведем пример газовой коррозии:

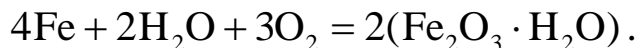


Это окислительно-восстановительные реакции, в которых обмен электронами совершается непосредственно между металлами (восстановитель) и кислородом (окислитель).

Важную роль в процессе коррозии играют свойства образующихся на металле оксидных слоев. Так, на поверхности алюминия образуется сплошная, хорошо сцепленная с металлом оксидная пленка, защищающая его от дальнейшего окисления. Подобные защитные пленки имеются также на поверхностях хрома, цинка, титана и некоторых других металлов. Это позволяет использовать эти металлы, несмотря на их химическую активность, в качестве конструкционных материалов.

У ряда металлов, например у железа, в условиях контакта с воздухом образуется пористая, рыхлая, плохо сцепленная с

металлом поверхностная пленка ржавчины. Такая пленка не способна защитить металл от последующего взаимодействия с окружающей средой по уравнению



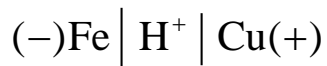
**БИОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.** Этот вид коррозии наиболее характерен для пищевых производств. **Вызывается такая коррозия жизнедеятельностью различных микроорганизмов.** Они используют металл как питательную среду или выделяют продукты жизнедеятельности, разрушающие металл.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.** Данный вид коррозии является самопроизвольным разрушением металлов в присутствии электролита в результате возникновения гальванических микроэлементов. Она представляет собой окислительно-восстановительный гетерогенный процесс. Этот процесс, в отличие от химической коррозии, происходит в средах, проводящих ток. При этом чаще всего процессы окисления и восстановления протекают на разных металлах или разных участках одного и того же металла и связаны с переносом электронов (возникновением электрического тока). На аноде гальванического микроэлемента происходит окисление металла с образованием катионов металла или нерастворимых продуктов, например, ржавчины. Освобождающиеся электроны при наличии проводящей среды перемещаются от анода к катоду, на котором происходит восстановление окислителя. В качестве важнейших окислителей при этом выступают растворенный кислород и ионы водорода.

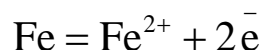
Рассмотрим некоторые случаи электрохимической коррозии.

Обычно такой коррозии подвергаются технические металлы, содержащие примеси других металлов. При контакте этого металла с водой или водным раствором электролита на его поверхности возникают гальванические микроэлементы. При этом металл с более отрицательным (с меньшим) электродным потенциалом разрушается, ионы его переходят в раствор. Электроны же двигаются от более активного метал-

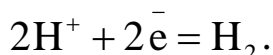
ла к менее активному. Например, в случае железа, содержащего в качестве примеси медь и находящегося в кислой среде, возникает гальванический элемент:



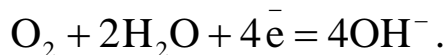
Более активный металл – железо. Оно окисляется, посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$ :



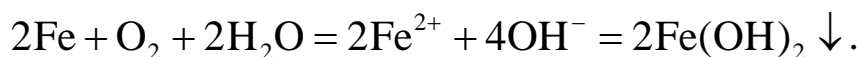
т. е. железо будет разрушаться. На медном электроде происходит восстановление катионов водорода:



Если раствор электролита будет нейтральным (водный раствор NaCl, контактирующий с воздухом), то энергетически более выгодным будет восстановление на катоде кислорода, растворенного в воде, по реакции



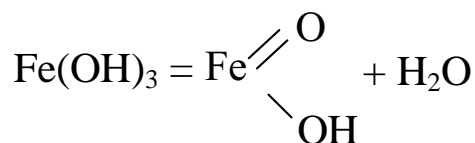
Суммируя уравнения анодного и катодного процессов, получим окислительно-восстановительную реакцию, самопроизвольное протекание которой обуславливает коррозию железа в нейтральной среде:



Образующийся гидроксид железа (II) подвергается последующему окислению:



Гидроксид железа (III) частично отщепляет воду:



и получается продукт, отвечающий составу бурой ржавчины.

Аналогичные процессы протекают и при непосредствен-

ном контакте двух различных металлов, например, при креплении медных листов железными гвоздями.

Обратим внимание на то, что при электрохимической коррозии в качестве катода могут быть не только металлические примеси, но и токопроводящие неметаллические примеси (оксиды, нитриды, карбиды, графит и т. д.) и вообще участки металла, имеющие более положительный электродный потенциал. Таким образом, для образования гальванических микроэлементов присутствие примесей необязательно. Механическая обработка может деформировать поверхность металла, при этом меняется электродный потенциал. Поэтому соприкосновение двух участков металла – деформированного и недеформированного – приводит к появлению разности потенциалов. Корродировать будет деформированный участок поверхности. Разность потенциалов возникнет и там, где будут соприкасаться участки металла, смачиваемые электролитами с разной концентрацией.

**Методы защиты от коррозии.** Знание причин, вызывающих коррозию, и установление влияния различных факторов на её скорость позволяют определить основные методы защиты от коррозии.

*Так как причиной чаще всего встречающейся электрохимической коррозии является возникновение и работа гальванических микроэлементов, то любое нарушение их функционирования будет уменьшать или предотвращать коррозию.* Обычно применяются следующие методы: электрохимические; покрытие металлом; покрытие неметаллом; химические покрытия; изменение коррозионной среды; антикоррозийное легирование металла.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ основаны на создании гальванического элемента, в котором роль катода выполняет защищаемый металл (конструкция или деталь из металла).** Так защищают металлические конструкции, находящиеся в почве (трубопроводы, сваи, резервуары). Для этого их подключают к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а положительный по-

люс заземляют. При этом на защищаемом металле идут восстановительные процессы, а материал анода – окисляется. Другой вариант этого метода основан на присоединении защищаемой конструкции к электроду, изготовленному из более активного металла. В условиях появления электролита (конденсация влаги, например), стальная конструкция будет выполнять функцию катода, а более активный металл (обычно цинк, магний) – функцию анода. Последний будет разрушаться и таким образом защищать сталь от коррозии. Его называют *ПРОТЕКТОРОМ* (покровитель, лат.), а сам метод – *ПРОТЕКТОРНОЙ ЗАЩИТОЙ*.

*ПОКРЫТИЕ МЕТАЛЛАМИ получают путем осаждения на защищаемой детали тонкого слоя другого металла, более стойкого в условиях эксплуатации, чем защищаемый металл.* Они по характеру защитного действия делятся на анодные и катодные.

*К АНОДНЫМ* относятся такие покрытия, в которых покрывающий металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом, чем защищаемый (стоит левее него в ряду напряжения).

*К КАТОДНЫМ* относятся покрытия металлом, у которого электродный потенциал менее отрицательный, чем у защищаемого металла. По отношению к железу покрытие цинком будет анодным, а оловом или медью – катодным.

Пока слой, покрывающий металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими двумя видами покрытий не возникает. При разрушении покрытия, если оно анодное, будет разрушаться покрытие и защищать металл, несмотря на нарушение целостности покрывающего слоя. Катодное покрытие в таком случае перестает защищать и, более того, усилит своим присутствием коррозию металла.

*ПОКРЫТИЕ НЕМЕТАЛЛАМИ осуществляется различными неорганическими и органическими веществами.* Это обычно растворы веществ, способных при высыхании образовывать пленки (лаки, фенолформальдегидные и другие



смолы и т. д.). Если в эти растворы введены тонко раздробленные минеральные вещества, то получаются смеси, называемые **КРАСКАМИ**.

**ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ** – это искусственно создаваемые поверхностные пленки различного состава (оксидные, фосфатные, нитридные). Такие пленки, например, образуются при кипячении изделий из железа в растворе солей фосфорной кислоты (фосфатные пленки).

**ИЗМЕНЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ** осуществляется путем добавления в неё веществ, называемых **ИНГИБИТОРАМИ (замедлителями) коррозии**. Это вещества, которые при введении в незначительном количестве в коррозионную среду заметно снижают скорость коррозии. К их числу относятся многие вещества, принадлежащие к различным классам соединений, например, фосфаты, альдегиды, гетероциклические соединения и т. д. В случае часто встречающейся кислотной коррозии железа сложные по составу ингибиторы вводятся в среду в незначительном количестве (0,1–0,01 %). Они мешают растворению оксидов и тормозят коррозию в сотни и тысячи раз. Их введение не меняет свойств коррозионной среды. Ингибиторы адсорбируются на поверхности металла, образуя тонкие пленки, которые выводят из строя образовавшиеся гальванические микроэлементы, препятствуя катодному или анодному процессу.

**АНТИКОРРОЗИЙНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ** металлов часто используется для защиты металлов от химической коррозии. **Для этого в состав металлического сплава вводят компоненты, повышающие его устойчивость.** В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др. Например, жаростойкость (стойкость к газовой коррозии при высоких температурах) стали обычно обеспечивается введением в её состав хрома, алюминия и кремния. Эти элементы при высоких температурах окисляются энергичнее, чем железо, и образуют при этом плотные защитные пленки оксидов. Хром и кремний улучшают также жаропрочность сталей.



## 10. Электролиз. Окислительно-восстановительные процессы при электролизе расплавов и растворов электролитов

*ЭЛЕКТРОЛИЗОМ называют совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих в расплавах или растворах электролитов при пропускании через них постоянного электрического тока.*

Процессы, протекающие при электролизе, в принципе, обратны процессам, имеющим место в гальваническом элементе. В гальваническом элементе энергия, самопроизвольно протекающей реакции ( $\Delta G < 0$ ), преобразуется в электрическую. В случае электролиза, наоборот, под действием внешнего источника электрической энергии осуществляется химическая реакция, не способная в данных условиях протекать самопроизвольно ( $\Delta G > 0$ ). Аппарат, в котором осуществляется электролиз, называют *ЭЛЕКТРОЛИЗАТОРОМ*. Он обычно состоит из ванны, заполненной электролитом, в который введены электроды. Отрицательный электрод в данном случае называют катодом, а положительный электрод – анодом. На катоде происходит восстановление катионов, а на аноде – окисление анионов.

Количественная сторона электролиза была исследована М. Фарадеем и описывается двумя законами.

*ПЕРВЫЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ: масса веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшему через раствор или расплав, т. е.*

$$m = K_z \cdot I \cdot \tau, \quad \text{или} \quad m = K_z \cdot q,$$

где  $m$  – масса в граммах;  $K_z$  – константа;  $I$  – сила постоянного тока в амперах;  $\tau$  – время электролиза в секундах;  $q$  – количество электричества в кулонах.

*ВТОРОЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ: при прохождении через различные электролиты одного и того же количества*

***электричества массы образовавшихся на электродах веществ прямо пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ.***

Если через электролит пропустить количество электричества, равное постоянной Фарадея (96487 Кл), то выделится масса вещества, равная молярной массе эквивалентов этого вещества.

Законы Фарадея можно математически выразить общей формулой:

$$m = \frac{M_{\text{экв}}}{F} \cdot I \cdot \tau,$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $M_{\text{экв}}$  – молярная масса эквивалентов вещества.

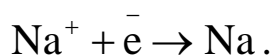
Таким образом, ***массы выделившихся при электролизе веществ зависят от количества прошедшего электричества и молярных масс эквивалентов этих веществ и не зависят от давления, температуры и концентрации электролита.***

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывает состав электролита, природа растворителя, материал электродов и режим электролиза.

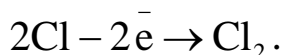
Необходимо различать электролиз расплавов и растворов электролитов.

**Электролиз расплавленных электролитов.** Рассмотрим электролиз расплава  $\text{NaCl}$ . При температуре более  $801^\circ\text{C}$  соль плавится и находится в виде катионов  $\text{Na}^+$  и анионов  $\text{Cl}^-$ . Если в качестве электродов взять электроды из инертного химического материала, например из графита, то процесс электролиза будет протекать следующим образом.

Электроны внешнего источника постоянного тока, подведенные к одному из электродов, сообщают ему отрицательный заряд. Этот электрод является катодом, на нем идет процесс восстановления:

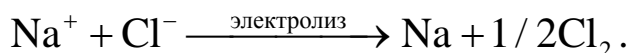


На положительно заряженном электроде, являющимся анодом, окисляются ионы  $\text{Cl}^-$ , соединяясь затем в молекулы  $\text{Cl}_2$ :



Электроны от анода переносятся к внешнему источнику тока.

Суммируя процессы, протекающие на катоде и аноде, получим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в процессе электролиза:



В более сложных случаях электролиза в расплаве может присутствовать несколько ионов одинакового знака, способных восстанавливаться или окисляться. Для определения последовательности электродных реакций можно руководствоваться положением элементов в периодической системе, сравнительной характеристикой химических свойств элементов и их ионов. Следует обратить внимание, что для этого нельзя пользоваться рядом стандартных электродных потенциалов, так как они определены для окислительно-восстановительных процессов в водных растворах.

**Электролиз водных растворов.** В этом случае в электролите все ионы гидратированы, т. е. отличаются от аналогичных ионов в расплаве. В водном растворе кроме частиц самого вещества присутствуют также молекулы воды и продукты диссоциации этих молекул – гидратированные ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Поэтому при рассмотрении реакций на электродах необходимо учитывать возможность участия молекул воды, а также гидратированных ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в электролизе.

На практике чаще всего электролиз происходит в электролитах сложного состава. В связи с этим, на катоде воз-



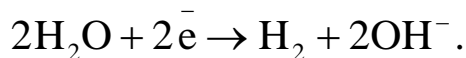
можно протекание нескольких процессов восстановления, а на аноде – нескольких процессов окисления. Возникает вопрос: какой из возможных процессов будет иметь место в действительности, иначе говоря, какая из окислительно-восстановительных реакций будет реализовываться при электролизе?

Для того, чтобы обеспечить электролиз данного вещества, необходимо с помощью внешнего источника тока приложить определенное напряжение. Минимальное напряжение, вызывающее электролиз, называется *НАПРЯЖЕНИЕМ РАЗЛОЖЕНИЯ* соответствующего вещества. Естественно, чем меньше напряжение разложения, тем легче осуществить электролиз вещества. Следовательно, в случае электролита сложного состава, когда на электродах возможно протекание нескольких процессов, наиболее вероятным будет электролиз вещества с наименьшим напряжением разложения. При этом *на аноде наиболее вероятным процессом будет такая реакция окисления, которой отвечает минимальный электродный потенциал. На катоде наиболее вероятным процессом восстановления будет процесс с максимальным электродным потенциалом.* Рассмотрим несколько примеров.

Электролиз водного раствора хлорида натрия.

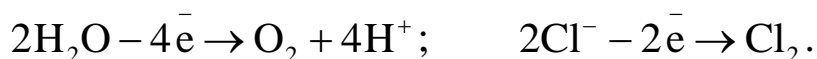
В этом случае в растворе находятся гидратированные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , а также молекулы воды.

На катоде могут восстанавливаться ионы  $\text{Na}^+$  и молекулы воды. Для восстановления ионов  $\text{Na}^+$  к катоду необходимо приложить потенциал, равный  $-2,71 \text{ В}$ , а для восстановления молекул воды –  $-0,83 \text{ В}$ . Поскольку электродный потенциал процесса восстановления молекул воды больше, то на катоде будут разряжаться именно они, а не ионы натрия:

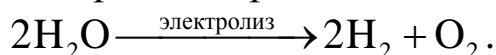


На аноде возможны следующие процессы окисления:



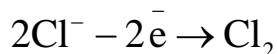


В нейтральном и предельно разбавленном растворе хлорида натрия равновесный электродный потенциал, соответствующий первой из этих реакций, равен +0,82 В, а второй +1,36 В. Следовательно, в равновесных условиях на аноде, в первую очередь, будет выделяться кислород. Суммарной окислительно-восстановительной реакцией при электролизе раствора NaCl является реакция разложения воды:

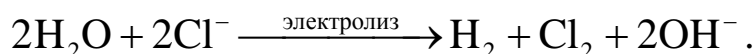


Можно подобрать такие условия электролиза, при которых на аноде будет преобладать процесс выделения хлора. Для этого обычно используют насыщенный раствор NaCl и анод, на котором скорость выделения хлора больше, чем скорость выделения кислорода (обычно графитовый или платиновый).

В этом случае, хотя выделение кислорода на аноде начнется раньше, чем хлора, скорость реакции



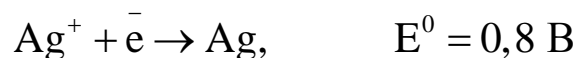
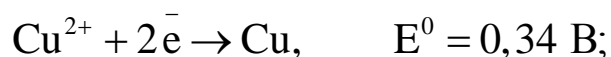
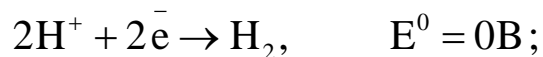
будет заметно выше скорости окисления  $\text{H}_2\text{O}$  до кислорода. Общее уравнение электролиза в этом случае будет таким:



Этим способом в промышленности получают хлор.

Электролиз водного раствора, содержащего  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HNO}_3$ .

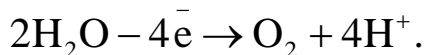
В электролите такого состава на катоде возможны следующие процессы:



В первую очередь при стандартных условиях и данной температуре на катоде будут восстанавливаться катионы се-

ребра, так как стандартный электродный потенциал этой системы максимальный. После практически полного осаждения их из раствора начнется восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

На аноде будет выделяться кислород в результате реакции окисления воды:



Отметим, что электролиз, как правило, осложняется рядом побочных явлений. В частности, важно учитывать протекающие при электролизе вторичные реакции (реакции между исходными веществами и образующимися продуктами).

Одно из осложнений, с которым связано проведение электролиза, заключается в поляризации электродов. *ЯВЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ* электродов связано с возникновением при электролизе некоторой разницы потенциалов между электродами и направленной противоположно той, которая приложена извне. Процесс поляризации обусловлен электрохимическими реакциями, в которых участвуют продукты основной и побочных реакций.

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА.** Процессы электролиза находят широкое и разнообразное применение. Отметим некоторые распространенные области применения электролиза.

**Получение веществ путем электролиза.** В настоящее время так в металлургии получают, например, алюминий, магний, натрий, фтор, гидроксид натрия и др. Металлы обычно получают электролизом расплавов.

**Рафинирование (очистка) металлов** – другое направление применения электролиза в металлургии. Этот процесс широко применяется для получения чистых меди, хрома и других металлов. Часто применяется так называемый «фракционированный» электролиз. Он позволяет получать данный металл из смеси металлов. Для этой цели подбирают напряжение на электродах таким образом, чтобы вначале происходило электролитическое выделение только данного металла. Затем напряжение повышают до значения, необходимого для

электролитического выделения другого металла.

**Синтез различных сложных химических соединений** путем электролиза часто используется в заводской и лабораторной практике. Например, анодное окисление широко используется для получения соединений хлора и марганца в высшей степени окисления.

**Электролитические покрытия металлами.** Применяют электролитическое никелирование, хромирование, серебрение и др. Никелирование применяется для изменения внешнего вида изделия. Хромирование производится для повышения коррозионной стойкости черных металлов, а также для увеличения твердости поверхностного слоя и сопротивления истиранию. В этом случае при электролизе покрываемое изделие является катодом, покрывающий металл – анодом.

Закончив изучение раздела «Электрохимические процессы», Вы должны **знать ответы на следующие вопросы:**

1. Окислительно-восстановительные реакции. Важнейшие окислители и восстановители. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Примеры.
2. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Примеры.
3. Электродные потенциалы металлов и факторы, влияющие на их величину.
4. Понятие о стандартных электродных потенциалах. Стандартный водородный электрод. Ряд напряжений. Уравнение Нернста.
5. Гальванические элементы, процессы, протекающие в них. ЭДС гальванического элемента. Стандартный ЭДС.
6. Топливные элементы, принцип их работы.
7. Потенциометрическое определение pH раствора. Стекланный электрод.



8. Окислительно-восстановительные потенциалы. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.
9. Коррозия металлов. Виды коррозии. Методы защиты от коррозии.
10. Электролиз. Окислительно-восстановительные процессы при электролизе расплавов и растворов электролитов. Законы Фарадея.

**Должны уметь:**

1. Рассчитывать ЭДС.
2. Рассчитывать  $\Delta G^\circ$ ,  $K_p$  по значению  $\Delta E^\circ$ .
3. Составлять уравнения токообразующих реакций в гальванических элементах.
4. Определять возможность самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций.
5. Составлять схемы электродных процессов при электролизе и электрохимической коррозии.
6. Производить расчеты по законам Фарадея.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н. С. Ахметов. – 11-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 744 с. – ISBN 978-5-8114-4698-8. – Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/130476> (дата обращения: 20.06.2020).
2. Гельфман, М. И. Химия: учебник / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – 4-е изд. – Санкт-Петербург: Лань, 2008. – 480 с. ISBN 978-5-8114-0200-7. – Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/4030> (дата обращения: 20.06.2020).
3. Павлов, Н. Н. Общая и неорганическая химия: учебник / Н. Н. Павлов. – 3-е изд., испр., доп. – Санкт-Петербург: Лань, 2011. – 496 с. – ISBN 978-5-8114-1196-2. – Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/4034> (дата обращения: 03.07.2020).
4. Юстратов, В. П. Теоретические основы химии: учеб. пособие / В. П. Юстратов. – Кемерово: Издательство КемТИПП, 2001. – 275 с.
5. Гельфман, М. И. Химия координационных соединений: учебное пособие / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – Кемерово: издательство Кемеровского технологического института пищевой промышленности, 2004. – 112 с. ISBN 5-89289-209-3.
6. Юстратов, В. П. Фазовые равновесия. Коллоидно-дисперсные системы. Растворы высокомолекулярных веществ: учебное пособие / В. П. Юстратов. – Кемерово, 2017. – 79 с. – ISBN 979-5-89289-144-7. – Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/102671> (дата обращения: 05.07.2020).

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>6</b>
<b>Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ</b>	
<b>СТЕХИОМЕТРИИ .....</b>	<b>8</b>
1. Основные понятия стехиометрии .....	8
2. Основные законы стехиометрии .....	14
<b>Раздел 2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА .....</b>	<b>18</b>
1. Элементарные частицы .....	18
2. Атомные частицы .....	21
2.1. Состав атома .....	21
2.2. Состав атомных ядер .....	21
2.3. Атомные спектры .....	22
2.4. Квантовый характер энергетических изменений....	24
2.5. Корпускулярно-волновые свойства микрочастиц ..	26
2.6. Понятие о квантовой механике .....	27
2.7. Уравнение Шредингера.....	28
2.8. Принцип неопределенности .....	29
2.9. Понятие об электронной орбитали .....	30
2.10. Квантовые числа .....	31
2.11. Атомные орбитали .....	33
2.12. Многоэлектронные атомы .....	35
2.13. Электронные формулы .....	39

3. Периодическая система Д. И. Менделеева и электронное строение атомных частиц .....	40
3.1. Структура периодической системы .....	40
3.2. Физический смысл порядкового номера элементов. Современная формулировка периодического закона....	41
3.3. Связь между электронным строением атомов и положением элементов в периодической системе .....	42
3.4. Периодически и непериодически изменяющиеся свойства элементов .....	44
4. Молекулярные частицы. Химическая связь и строение молекулярных частиц.....	48
4.1. Краткая история развития электронных представлений о химической связи .....	48
4.2. Квантово-механическое рассмотрение химической связи .....	51
4.3. Количественные характеристики химической связи .....	53
4.4. Ковалентная связь.....	55
4.4.1. Основные положения метода валентных связей .....	55
4.4.2. Свойства ковалентной связи .....	59
4.4.3. Гибридизация атомных орбиталей и структура молекул .....	60
4.4.4. Метод отталкивания локализованных электронных пар валентной оболочки центрального атома.....	67
4.4.5. Локализованная и нелокализованная связи.....	69
4.4.6. Полярность связей и молекул .....	71

4.4.7. Эффективные заряды и степени окисления атомов в молекулах .....	73
4.4.8. Основные положения метода молекулярных орбиталей .....	75
4.4.9. Применение метода молекулярных орбиталей для описания строения молекул .....	77
4.4.10. Сравнение метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей .....	83
4.5. Ионная связь .....	84
4.6. Валентность .....	85
5. Межмолекулярное взаимодействие .....	86
5.1. Близкодействующее взаимодействие .....	88
5.1.1. Сильные и слабые химические связи между атомами, ионами и молекулами .....	88
5.1.2. Водородная связь .....	90
5.1.3. Металлическая связь .....	92
5.1.4. Близкодействующее отталкивание между атомами .....	95
5.2. Дальнодействующее взаимодействие .....	96
5.2.1. Взаимодействие частиц, обусловленное свободными электрическими зарядами .....	96
5.2.2. Дальнодействующее взаимодействие атомов и молекул .....	96
6. Конденсированное состояние вещества .....	97
6.1. Жидкое состояние вещества .....	98
6.2. Твердое состояние вещества .....	100

6.2.1. Кристаллическое состояние твердого вещества .....	100
6.2.2. Аморфное состояние твердого вещества .....	103
<b>Раздел 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ</b>	
<b>ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....</b>	<b>107</b>
1. Общая характеристика химических процессов .....	108
1.1. Химический процесс. Элементарный акт химического превращения .....	108
1.2. Стехиометрическое уравнение химического процесса .....	109
1.3. Гомогенные и гетерогенные химические реакции	110
2. Энергетика химических процессов .....	111
2.1. Основные понятия и определения термодинамики	112
2.2. Внутренняя энергия .....	114
2.3. Первый закон термодинамики. Энтальпия .....	115
2.4. Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические уравнения .....	116
2.5. Закон Гесса и следствия из него .....	117
2.6. Применение закона Гесса для вычисления тепловых эффектов различных процессов .....	120
2.7. Понятие об энтропии .....	122
2.8. Стандартная энтропия. Изменение энтропии при химических процессах .....	124
2.9. Критерии самопроизвольного протекания процессов. Понятие об энергии Гиббса .....	125
2.10. Изменение энергии Гиббса при химических процессах .....	126

3. Химическая кинетика и равновесие .....	128
3.1. Скорость реакции. Скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах .....	129
3.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции .....	130
3.2.1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации компонентов .....	130
3.2.1.1. Кинетическое уравнение реакции .....	131
3.2.1.2. Константа скорости реакции.....	132
3.2.1.3. Порядок реакции .....	132
3.2.1.4. Молекулярность реакции .....	134
3.2.1.5. Закон действия масс.....	134
3.2.2. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации.....	135
3.2.3. Зависимость скорости химической реакции от катализатора .....	138
3.2.3.1. Гомогенный катализ. Понятие о механизме каталитических процессов. Факторы, влияющие на катализ.....	139
3.2.3.2. Гетерогенный катализ.....	142
3.2.3.3. Ферментативный катализ .....	143
3.3. Цепные реакции .....	145
3.4. Химическое равновесие .....	148
3.4.1. Обратимые и необратимые реакции.....	148
3.4.2. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа равновесия.....	149



3.4.3. Химическое равновесие в гетерогенных системах .....	151
3.4.4. Связь константы равновесия с изменением энергии Гиббса .....	152
3.4.5. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье и его значение .....	153
3.4.5.1. Влияние изменения концентрации .....	154
3.4.5.2. Влияние изменения температуры .....	154
3.4.5.3. Влияние изменения давления .....	155
<b>Раздел 4. РАСТВОРЫ .....</b>	<b>158</b>
1. Дисперсные системы .....	158
2. Образование растворов .....	159
2.1. Изменение термодинамических свойств при растворении веществ .....	161
2.2. Способы выражения состава растворов .....	162
2.3. Растворимость вещества .....	164
2.3.1. Растворимость газов в жидкостях .....	165
2.3.2. Растворимость жидкостей в жидкостях .....	166
2.3.3. Растворимость твердых веществ в жидкостях .....	167
3. Растворы неэлектролитов .....	170
3.1. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа .....	170
3.2. Давление насыщенного пара над раствором .....	173
3.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания растворов .....	175
3.4. Определение молекулярной массы растворенного вещества .....	177

4. Растворы электролитов .....	178
4.1. Теория электролитической диссоциации Аррениуса .....	180
4.2. Современная теория электролитов .....	183
4.3. Равновесия и обменные реакции в водных растворах электролитов .....	188
4.3.1. Условия смещения ионных равновесий.....	189
4.3.2. Равновесие в растворах слабых электролитов.	191
4.3.3. Диссоциация многоосновных кислот, многокислотных оснований и солей .....	193
4.3.4. Диссоциация воды. Водородный показатель. Индикаторы .....	194
4.3.5. Буферные растворы.....	198
4.3.6. Равновесие в системе раствор-осадок. Произведение растворимости.....	201
4.3.7. Гидролиз.....	203
5. Современные теории кислот и оснований.....	213
5.1. Протонная теория.....	214
5.2.Электронная теория.....	218
<b>Раздел 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....</b>	<b>222</b>
1. Окислительно-восстановительные реакции.....	222
1.1. Окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединений и периодический закон ...	224
1.2. Важнейшие окислители и восстановители.....	225
1.3. Классификация окислительно-восстановительных реакций .....	227

1.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций .....	229
1.5. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций .....	234
2. Электродные потенциалы .....	236
2.1. Электродные потенциалы металлов и факторы, влияющие на их величину .....	236
2.2. Понятие о стандартных электродных потенциалах. Стандартный водородный электрод. Ряд напряжений .....	239
2.3. Уравнение Нернста .....	243
3. Гальванические элементы. Электродвижущая сила гальванических элементов .....	244
4. Топливные элементы .....	247
4.1. Биотопливные элементы .....	249
5. Вычисление изменения энергии Гиббса окислительно-восстановительных реакций по значению э.д.с .....	253
6. Потенциометрическое определение pH .....	254
7. Окислительно-восстановительные потенциалы .....	256
8. Направление окислительно-восстановительных реакций .....	258
9. Коррозия металлов. Виды коррозии. Методы защиты от коррозии .....	260
10. Электролиз. Окислительно-восстановительные процессы при электролизе расплавов и растворов электролитов .....	267
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>275</b>

---

*Учебное издание*

**ЮСТРАТОВ** Владимир Петрович

**САЛИЩЕВА** Олеся Владимировна

# **ХИМИЯ**

## **ЧАСТЬ 1**

### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ**

**16 +**

Редактор О. Б. Глушкова

Технический редактор В. П. Манаенко

Подписано в печать 22.11.2021. Формат 60×84/16

Бумага типографская. Гарнитура Times New Roman

Печ. л. 17,75. Тираж 500 экз.

Заказ № 189

Оригинал-макет изготовлен

в Центре книгоиздания

Кемеровского государственного университета

650000, г. Кемерово, пр-т Советский, 73

Отпечатано в Центре книгоиздания

Кемеровского государственного университета

650000, г. Кемерово, пр-т Советский, 73

Кемеровский государственный университет,

650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

