



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Г.Г. Савельев, Л.М. Смолова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2006



УДК 546(075.8)
С13

С13

Савельев Г.Г., Смолова Л.М.

Общая химия: учебное пособие / Г.Г. Савельев, Л.М. Смолова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2006. – 202 с.

В учебном пособии представлены методические материалы по курсу химии в соответствии с ГОСТами. Помимо теоретического материала в каждом разделе приведены примеры решения задач и упражнения, которые помогут студентам лучше подготовиться к экзамену, а также при выполнении индивидуальных домашних заданий.

Пособие подготовлено на кафедре общей неорганической химии ЕНМФ ТПУ и предназначено для студентов ИДО, обучающихся по направлениям 220400 «Управление в технических системах», 220700 «Автоматизация технологических процессов и производств», 200100 «Приборостроение», 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника», 140400 «Электроэнергетика и электротехника», 150700 «Машиностроение», 240100 «Химическая технология», 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 280700 «Техносферная безопасность»

УДК 546(075.8)

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГУ
Л.Н. Курина

Доктор химических наук, заведующий
кафедрой химии СибГМУ
М.С. Юсубов

© Томский политехнический университет, 2006
© Савельев Г.Г., Смолова Л.М., 2006
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2006



ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие является составной частью комплексного методического обеспечения по химии, общей химии, общей и неорганической химии для студентов всех специальностей Томского политехнического университета, изучающих эти дисциплины на 1–2 курсах. В методическое обеспечение, кроме этого пособия, в настоящее время входят соответствующие рабочие программы, учебные пособия «Неорганическая химия» (для химических специальностей), «Специальные вопросы в курсах химии» (для нехимических специальностей), «Справочник для изучающих общую химию», сборники задач по общей и неорганической химии и лабораторные практикумы по этим курсам. Созданы и опубликованы тестовые задания, которые используются при оценке знаний и умений, приобретённых студентами. Кроме того, в сети ИНТЕРНЕТА на сайте ЦДО ТПУ.ru размещены краткие версии учебных пособий, в том числе виртуальные лабораторные работы и пособия по решению химических задач.

В настоящем пособии авторы ставили перед собой цель сжато, но достаточно полно изложить теоретический материал по дисциплине «Общая химия».

В пособии приведены примеры решения основных типовых задач и упражнений, помогающих глубже освоить материал, решать практические задачи, которые встретятся в профессиональной деятельности. Мы предполагаем также, что при необходимости студент воспользуется другими рекомендуемыми пособиями.

Такая постановка цели связана с изменениями условий обучения, происходящими в последнее время в университетах страны: увеличением роли (и количества времени, отводимого в учебных планах) самостоятельной работы студентов. При этом несколько изменяется роль всех компонентов учебного процесса. Во время аудиторных занятий физически невозможно изучить даже основные вопросы изучаемой дисциплины, не говоря уже о приобретении навыков решения задач. На них рассматриваются лишь немногие принципиальные вопросы, проводится консультирование студентов, диагностика текущего усвоения материала и определение доли усвоенных знаний и умений, обычно с использованием тестирования. В связи с реформированием методики обучения в вузах поставлена и решается важная проблема объективизации оценки знаний студентов, которая включает разработку и использование тестирования, исключающего прямое участие преподавателя в оценке знаний. Всё это должно способствовать усилению стимулов сознательной самостоятельной работы студентов, воспитанию более инициативных специалистов.



ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Химия является одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин. Это значит, что она описывает мир на определённом уровне строения материи, а именно на атомно-молекулярном, в ней рассматриваются лишь вещества определенного состава (химические вещества) и превращения этих веществ (химические превращения, реакции). Понимание проблем и процессов на атомно-молекулярном уровне необходимо для инженера любой специальности, поскольку ему обязательно приходится иметь дело с различными веществами, материалами и химическими реакциями. Как всякая фундаментальная наука, она вооружает технику решения специфических (в данном случае – химических) задач.

Особенность занятий студентов в современном университете – большая самостоятельность при работе над учебным материалом. В курсе химии используются следующие виды занятий и контроля знаний: лекции, практические занятия по решению задач, лабораторные занятия, изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям, выполнение самостоятельных заданий; индивидуальные и групповые консультации; выполняются три контрольные работы, каждая из которых охватывает значительную долю материала по всему курсу; сдача зачёта и экзамена по всему курсу в тестовой форме.

При подготовке этого учебного пособия было учтено, что значительная часть студентов, поступивших в университет, не сдают вступительного экзамена по химии и не имеют достаточной для дальнейшего обучения подготовки по этой дисциплине. Для создания возможности преодоления этого недостатка в курсе предусмотрено достаточно подробное изучение вопросов школьного курса – основных (исходных) понятий и законов, которые относятся к разделу «Состав вещества». При изложении этих вопросов в вузовском курсе ставилась задача достичь большей структурированности изложения и большей чёткости определений по сравнению со школьным курсом.

Изучать курс нужно по темам в соответствии с программой. При этом перед лекцией необходимо знакомиться с материалами учебного пособия, конспектировать материал во время лекции, вносить в конспект добавления при проработке темы после лекции. Рекомендуется решить задачи и упражнения перед практическим занятием, с тем чтобы на нём или на консультации преодолеть непонимание и исправить ошибки. На практических занятиях проводится разбор наиболее важных и трудных вопросов темы и проводится тестирование уровня усвоения материала студентами. Лабораторные работы служат наглядной иллю-

страцией изученных теоретических положений, способствуют освоению основных методов и приёмов практической работы с реактивами и приборами; учат умению ставить задачи, формулировать наблюдения, производить измерения, делать по ним вычисления и выводы. В предлагаемом пособии теоретический материал дан очень сжато, поэтому, если студент испытывает затруднения в понимании, помимо консультаций можно рекомендовать пользоваться не одним, а несколькими учебниками, так как в них по-разному рассматриваются вопросы учебного материала, что способствует его пониманию.

Раздел 1

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ.

СОСТАВ ВЕЩЕСТВА

1.1. Основные понятия и определения

Химия – часть естествознания, изучающая свойства веществ и их превращения, сопровождающиеся изменением состава и структуры.

Необходимо уточнить, что, во-первых, в химии речь идет о веществах определенного состава и структуры – **химических веществах**, во-вторых, речь идет об относительно низкоэнергетических превращениях – **химических реакциях** – при условиях, близких к обычным (температура, не превышающая нескольких десятков тысяч градусов, энергия – обычно менее нескольких тысяч килоджоулей на грамм вещества, давление – обычно менее сотен МПа).

Под **химическими свойствами** веществ понимают совокупность химических реакций, в которые они могут вступать. Как и физические свойства (цвет, плотность, твердость, электропроводность, температуры плавления и кипения), они определяются электронным строением вещества, структурой и составом.

Простое химическое вещество (простое вещество) – это вещество, которое не может быть разложено на другие вещества в условиях химических реакций.

Атом – мельчайшая частица простого вещества, сохраняющая все его основные химические свойства. В физике установлено, что каждый атом состоит из определенного числа протонов и нейтронов, составляющих ядро, и электронов, количество которых равно числу протонов, т. е. атом электронейтрален. Именно атом не может быть превращен в другие атомы в условиях химических реакций.

Элемент – вид атомов, характеризующихся одинаковым числом протонов; элементу присваивается порядковый номер, равный числу протонов в его ядре, и ему дается название, первые буквы (латинского названия) которого являются символом элемента и обычно, кроме того, обозначают один атом. Например, элемент с порядковым номером 18 называется Аргон (Argon – лат.) и обозначается Ar; знак одновременно обозначает наличие одного атома (или одного моля атомов – см. ниже).

Сложным химическим веществом (химическим соединением) является вещество, состоящее из атомов нескольких элементов. Химическое соединение состоит из групп атомов, отражающих его состав, – **формульных единиц (ФЕ)**.

Молекулой называют мельчайшую частицу вещества, способную к самостоятельному существованию и обладающую всеми его химическими свойствами. Например, из молекул состоят вещества: хлороводород HCl (1 атом водорода соединен с 1 атомом хлора), аммиак NH_3 , вода H_2O . В то же время во многих конденсированных (жидких и твердых) химических соединениях нельзя выделить молекулы, так как они состоят из прочно связанных между собою атомов, на которые невозможно разделить сложное вещество, не изменив существенно его свойства (например, кристаллические NaCl , K_2SO_4 , Fe_2O_3). В этом случае вместо молекул используют формульные единицы (например, K_2SO_4 кр. обозначает формульную единицу вещества, содержащую 2 атома калия, 1 атом серы и 4 атома кислорода). При описании состава и строения вещества часто используют понятие о **структурной единице (СЕ)** – это более общее понятие, обозначающее любые атомы или их группы (в том числе и ФЕ), которые используются для описания состава или структуры вещества.

Таким образом, состав вещества выражается его **химической формулой**, которая определяет соотношение между количеством атомов элементов в соединении или количеством атомов в простом веществе; она может соответствовать или не соответствовать составу молекулы (например: Cl и Cl_2 , P_2O_3 и P_4O_6 , где сначала дана формула состава вещества, а потом – молекулы).

1.2. Атомно-молекулярное учение

В 1748 г. М. В. Ломоносов ввел, по сути, современные представления об атомах. Однако его работа была неизвестна до 1904 г.

В 1803–1807 гг. английский ученый Дж. Дальтон сформулировал основные постулаты атомно-молекулярного учения (АМУ):

- 1) каждый элемент состоит из очень мелких частиц – атомов;
- 2) все атомы одного элемента одинаковы;
- 3) атомы различных элементов обладают разными свойствами (в том числе имеют разные массы);
- 4) атомы одного элемента не превращаются в атомы других элементов в результате химических реакций;
- 5) химические соединения образуются в результате комбинации атомов двух или нескольких элементов;
- 6) в данном соединении относительные количества атомов различных элементов всегда постоянны.

Эти постулаты вначале были косвенно доказаны совокупностью **стехиометрических** законов: закон сохранения массы, закон сохранения энергии, закон постоянства состава, закон кратных отношений, за-

кон объемных отношений, газовые законы и объединенный газовый закон, закон Авогадро и закон эквивалентов.

Химическая **стехиометрия** – учение о составе веществ и их изменении в ходе химических превращений (это слово образовано от греческих слов «стехион» – элемент и «метрон» – мера). Законы стехиометрии обычно считают составными частями АМУ.

На основании этих законов было введено понятие о **химических формулах, химических уравнениях и валентности**.

1.2.1. Моль. Эквивалент и эквивалентные массы

Измерения в химии производятся с использованием принятой во всем мире, в том числе и в России, Международной системы единиц измерения (СИ). В этой системе имеется семь основных единиц: метр (м, длина), килограмм (кг, масса), секунда (с, время), ампер (А, сила тока), Кельвин (К, температура), кандела (кд, сила света), и моль (количество вещества).

Относительные атомные и молекулярные массы (A_r , M_r). Установление стехиометрических законов позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Массы атомов чрезвычайно малы. Так, масса атома водорода составляет $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода – $26,60 \cdot 10^{-27}$ кг, углерода – $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Пользоваться такими числами при различных расчетах очень неудобно. Поэтому с 1961 г. за единицу массы атомов принята $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C – **углеродная единица (у. е.)** или **атомная единица массы (а. е. м.)**.

Масса у. е. составляет $1,66043 \cdot 10^{-27}$ кг ($1,66043 \cdot 10^{-24}$ г).

Относительной атомной массой элемента (A_r) называют отношение абсолютной массы атома к $1/12$ части абсолютной массы атома изотопа углерода ^{12}C .

A_r показывает, во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее $1/12$ массы атома ^{12}C . Например, A_r кислорода равна

$$\begin{aligned} 1 \text{ у. е.} & - 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} \\ X & - 26,60 \cdot 10^{-24} \text{ г.} \\ \text{Отсюда} & \quad X = 16,02. \end{aligned}$$

Это означает, что атом кислорода примерно в 16 раз тяжелее $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . Относительные атомные массы элементов (A_r) обычно приводятся в периодической таблице Менделеева.

Относительной молекулярной массой (M_r) вещества называется масса его молекулы, выраженная в у. е.

M_r численно равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества. Она подсчитывается по формуле вещества. Например, относительная молекулярная масса серной кислоты H_2SO_4 будет складываться из:

атомных масс двух атомов водорода	$2 \cdot 1,00 = 2,01;$
атомной массы одного атома серы	$1 \cdot 32,06 = 32,06;$
атомной массы четырех атомов кислорода	$4 \cdot 16,02 = 64,08;$
	$98,16.$

Значит, $M_r (H_2SO_4)$ равна 98,16, или округленно 98. Это означает, что масса молекулы серной кислоты в 98 раз больше $1/12$ массы атома изотопа ^{12}C .

Относительные атомные и молекулярные массы – величины относительные, а потому – безразмерные.

Кроме рассмотренных величин, в химии чрезвычайно важное значение имеет особая величина – **количество вещества**. Количество вещества определяется числом структурных единиц (атомов, молекул, ионов или др.) этого вещества и выражается в молях.

Моль – это количество вещества, содержащее столько структурных или формульных единиц, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) изотопа ^{12}C .

Понятие «моль» распространяется на любые структурные единицы (это могут быть реально существующие частицы, такие, как атомы (K, O, C), молекулы (H_2 , CO_2), катионы (K^+ , Ca^{2+}), анионы (CO_3^{2-} , Γ), радикалы (ON^\bullet , NO_2^\bullet), формульные единицы (KOH, $BeSO_4$), электроны и др.

Экспериментально установлено, что в 12 г изотопа ^{12}C содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов (**постоянная Авогадро, N_A**); ее размерность – моль $^{-1}$. При применении понятия «моль» надо указывать, какие структурные единицы имеются в виду.

Например, 1 моль атомов H содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов H, 1 моль молекул H_2O содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O , 1 моль ионов H^+ содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов H^+ и т. д.

Количество вещества обозначается буквой *n*.

Отношение массы вещества (*m*) к его количеству (*n*) представляет собой **молярную массу** вещества:

$$M = \frac{m}{n}, \text{ г/моль.} \quad (1.1)$$

Отсюда
$$n = \frac{m}{M}, \text{ моль.} \quad (1.2)$$

Молярная масса вещества численно равна относительной молекулярной массе этого вещества (M_r), выраженной в атомных единицах массы. Так, молекула H_2O имеет массу (M_r) 18 а. е. м., а 1 моль H_2O (т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) имеет массу 18 г.

Пример 1. Какому количеству вещества соответствует 56 г азота и сколько молекул азота содержится в этом количестве?

Решение. Молярная масса азота (N_2) равна 28 г/моль. Следовательно, 56 г азота соответствуют двум молям. Моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц; в двух молях азота содержится $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул.

Пример 2. В результате реакции железа с серой получено 22 г сульфида железа (II). Какое количество сульфида железа соответствует этой массе?

Решение. Молярная масса сульфида железа (II) – FeS – равна 88 г/моль.

Используя формулу (1.2), определим количество FeS : $n = \frac{m}{M} = \frac{22}{88} = 0,25$ моль.

Пример 3. Каковы масса и количество воды, которые образовались при сгорании 8 г водорода?

Решение. Запишем уравнение реакции

$$\begin{array}{rcc} 8 \text{ г} & & X \\ 2H_2 + O_2 = 2H_2O \\ 4 \text{ г} & & 2 \cdot 18 \text{ г} \end{array}$$

Записываем молярные массы: $M(H_2) = 2$ г/моль; $M(H_2O) = 18$ г/моль.

Вычисляем массу воды по уравнению:

из 4 г водорода получается 36 г воды

из 8 г получается X г

$$X = \frac{8 \cdot 36}{4} = 72 \text{ г воды.}$$

По формуле (1.2) находим количество воды $n = \frac{m}{M} = \frac{72}{18} = 4$ (моль H_2O).

1.2.2. Газовые законы

Многие вещества (например, кислород и водород) существуют в газообразном состоянии. Газы подчиняются определенным законам. Было экспериментально установлено, что все газы (при $t = \text{const}$) одинаково сжимаются (**закон Бойля – Мариотта: $PV = \text{const}$ или $P_1V_1 = P_2V_2$**), обладают одинаковым термическим коэффициентом расширения (**законы Гей – Люссака и Шарля: $\frac{V}{T} = \text{const}$ при постоянном давлении**

и $\frac{P}{T} = \text{const}$ при постоянном объеме) и имеют некоторые другие общие свойства. Сочетание обоих законов находит свое выражение в **уравнении Клапейрона**

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = \text{const.} \quad (1.3)$$

(Этим выражением пользуются для приведения объемов газов от одних условий температуры и давления к другим.)

На основе этих газовых законов и своих наблюдений Авогадро сформулировал закон (1811 г.): **в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.**

Если взять 1 моль любого газа, то легко убедиться взвешиванием или измерением объемов, что при нормальных условиях он займет объемом 22,4 л. Это так называемый **мольный объем газа.**

Нормальные условия в Международной системе единиц (СИ): давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст. = 1 атм.); температура 273 К (0 °С).

Если условия отличаются от нормальных, мольный объем имеет другое значение, для расчетов которого можно воспользоваться **уравнением Менделеева – Клапейрона**

$$PV = \frac{m}{M}RT, \quad (1.4)$$

где P – давление газа; V – объем; m – масса газа; M – молярная масса, T – температура (К); R – универсальная (молярная) газовая постоянная, численное выражение которой зависит от единиц, определяющих объем газа и его давление.

В Международной системе измерений (СИ) $R = 8,314$ Па·м³/ моль · К (Дж/моль·К).

Для внесистемных единиц измерения давления и объема величина R имеет значения

$$R = 62400 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{мл} / \text{моль} \cdot \text{К}; \quad R = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л} / \text{моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 1,99 \text{ кал} / \text{моль} \cdot \text{К}.$$

Эти законы сыграли большую роль в установлении атомно-молекулярного строения газов и в настоящее время широко используются для расчетов количеств реагирующих газов.

Пример 4. Найти массу 200 л хлора при н. у.

Решение. 1 моль газообразного хлора (Cl₂) имеет массу 71 г и занимает объем 22,4 л. Составляем пропорцию:

$$71 \text{ г} - 22,4 \text{ л}$$

$$X \text{ г} - 200 \text{ л}.$$

$$\text{Отсюда } X = 200 \cdot 71 / 22,4 = 633,2 \text{ г}.$$

1.2.3. Эквивалент. Эквивалентные массы

Количественный подход к изучению химических явлений и установление закона постоянства состава показали, что вещества вступают во взаимодействие в определенных соотношениях масс, что привело

к введению такого важного понятия, как «эквивалент», и установлению **закона эквивалентов**: массы взаимодействующих без остатка веществ соотносятся как их эквивалентные массы. Математическое выражение закона эквивалентов

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{эк},1}}{M_{\text{эк},2}}, \quad (1.5)$$

где $M_{\text{эк},1}$ и $M_{\text{эк},2}$ – эквивалентные массы.

Эквивалент – это частица или часть частицы, которая соединяется (взаимодействует) с одним атомом водорода или с одним электроном.

Из этого определения видно, что понятие «эквивалент» относится к конкретной химической реакции; если его относят к атому в химическом соединении, то имеют в виду реакцию образования этого соединения из соответствующего простого вещества и называют **эквивалентом элемента в соединении**.

В одной формульной единице вещества (В) может содержаться $Z_{\text{В}}$ эквивалентов этого вещества. Число $Z_{\text{В}}$ называют **показателем эквивалентности**.

Фактор эквивалентности (f) – доля частицы, составляющая эквивалент;

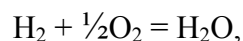
$f \leq 1$ и может быть равным 1, 1/2, 1/3 и т. д.;

$$f_{\text{В}} = \frac{1}{Z_{\text{В}}}. \quad (1.6)$$

Масса одного моля эквивалентов, выраженная в граммах, называется **молярной эквивалентной массой ($M_{\text{эк}}$, г/моль·экв)**; численно она равна относительной молекулярной массе эквивалента (кратко ее называют эквивалентной массой).

Пример 5. Определить эквивалент и эквивалентную массу кислорода в H_2O .

Решение. Такая формулировка вопроса предполагает реакцию образования молекулы воды из кислорода и водорода:



т. е. с 1 атомом водорода соединяется $\frac{1}{2}$ атомов кислорода. Следовательно, $Z(\text{O}) = 2$. Масса одного моля атомов кислорода равна 16 г, отсюда $M_{\text{эк}}(\text{O}) = M(\text{O}) \cdot \frac{1}{Z} = \frac{16}{2} = 8$ г/моль.

Эквиваленты одних и тех же элементов в различных химических соединениях могут различаться, так как величина эквивалента зависит от характера превращения, претерпеваемого им. Так, в соединении SO_2

эквивалентная масса серы равна 8 г/моль, что составляет $1/4$ от атомной массы, а в соединении SO_3 – 5,3 г/моль, что составляет $1/6$ от атомной массы серы ($Z_S = 4$ и 6) соответственно. Практический расчет эквивалентной массы элемента в соединении ведут по формуле

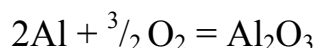
$$M_{\text{ЭК}} (\text{элемента}) = A_{\text{ЭК}} = \frac{A}{|\omega|}, \quad (1.7)$$

где A – атомная масса; ω – степень окисления элемента в данном соединении. (Ниже будет показано, что для реакции образования соединения из простых веществ $Z_B = |\omega|$).

Например, $Z_B (\text{Mn})$ в соединении KMnO_4 ($\omega = +7$) составляет 7, а $M_{\text{ЭК}} (\text{Mn}) = 55/7 = 7,85$ г/моль; в соединении Mn_2O_3 ($\omega = +3$) – $Z_B = 3$ и $M_{\text{ЭК}} (\text{Mn}) = 55/3 = 18,3$ г/моль.

Эквивалентная масса вещества в химических реакциях имеет различные значения, в зависимости от того, в каком взаимодействии это вещество участвует. Если во взаимодействии сложного вещества участвует его известное количество или известно количество реагирующих групп, то для расчета эквивалентных масс можно пользоваться следующими правилами и формулами:

а) вещества друг с другом реагируют одинаковыми количествами эквивалентов. Например, в реакции

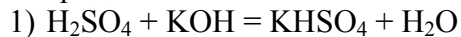


6 моль эквивалентов Al реагируют с таким же количеством кислорода ($Z_B (\text{Al}) = 3$, $Z_B (\text{O}) = 2$);

б) эквивалентная масса кислоты в реакциях замещения ионов водорода равна

$$M_{\text{ЭК. кислоты}} = \frac{M}{\text{кол. - во замещившихся ионов } \text{H}^+}. \quad (1.8)$$

Пример 6. Определить эквивалент и эквивалентную массу H_2SO_4 в реакциях:

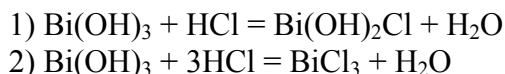


Решение. В реакции 1 заместился один ион водорода, следовательно, эквивалент серной кислоты равен одному молю, а $Z_B (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, $M_{\text{ЭК}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot 1 = 98$ г/моль. В реакции 2 заместились оба иона водорода, следовательно, эквивалент серной кислоты равен двум молям, $Z_B (\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, а $M_{\text{ЭК}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 / 2 = 49$ г/моль.

в) эквивалентная масса основания в реакции замещения ионов гидроксила равна

$$M_{\text{ЭК. основания}} = \frac{M}{\text{кол. - во замещившихся ионов } \text{OH}^-}. \quad (1.9)$$

Пример 7. Определить эквивалент и эквивалентные массы гидроксида висмута в реакциях:



Решение. 1) $Z_{\text{B}}(\text{Bi(OH)}_3) = 1$, $M_{\text{ЭК}}(\text{Bi(OH)}_3) = 260$ г/моль (так как из трех ионов гидроксила заместился один);

2) $Z_{\text{B}}(\text{Bi(OH)}_3) = 3$, а $M_{\text{ЭК}}(\text{Bi(OH)}_3) = 260/3 = 86,3$ г/моль (так как из трех ионов OH^- заместились все три);

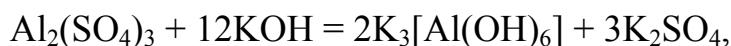
г) эквивалентная масса соли в реакциях полного замещения катиона или аниона равна

$$M_{\text{ЭК.соли}} = \frac{M}{\text{заряд катиона} \cdot \text{кол-во катионов}}$$

или

$$M_{\text{ЭК.соли}} = \frac{M}{\text{заряд аниона} \cdot \text{кол-во анионов}}$$
(1.10)

Так, $Z_{\text{B}} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 \cdot 2 = 6$. Однако в реакции эта величина может быть больше (неполное замещение) или меньше (комплексобразование). Если, например, это соединение участвует во взаимодействии по реакции

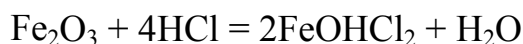


то при этом три аниона с суммарным зарядом 6 замещаются 12 OH^- ионами, следовательно, 12 эквивалентов этого вещества должно вступать в реакцию. Таким образом, $Z_{\text{B}} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 12$;

д) эквивалентная масса оксида в реакциях полного замещения равна

$$M_{\text{ЭК.оксида}} = \frac{M}{\text{степень окисл. элем.} \cdot \text{кол-во атомов элем.}}$$
(1.11)

Например, $Z_{\text{B}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3 \cdot 2 = 6$; $M_{\text{ЭК}} = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot Z_{\text{B}} = 160 \cdot 1/6 = 26,6$ г/моль. Однако в реакции



$Z_{\text{B}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4$, $M_{\text{ЭК}} = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot Z_{\text{B}} = 160 \cdot 1/4 = 40$ г/моль, так как Fe_2O_3 взаимодействует с четырьмя эквивалентами HCl .

При решении задач, связанных с газообразными веществами, целесообразно пользоваться значением **эквивалентного объема**. Это объем, занимаемый одним молем эквивалентов газообразного вещества. Для водорода при н.у. этот объем равен 11,2 л (молярный объем H_2 состав-

ляет 22,4 л, а так как $M_{\text{эк}}(\text{H}) = 1$ г, то эквивалентный объем будет в 2 раза меньше молярного, т. е. 11,2 л).

Пример 8. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода (н. у.). Вычислить эквивалентные массы оксида и металла.

Решение. Согласно закону эквивалентов (1.5) массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

$$\frac{m_{\text{оксида}}}{V_{(\text{H}_2)}} = \frac{M_{\text{эк оксида}}}{V_{\text{эк}(\text{H}_2)}}; \quad \frac{1,80}{0,883} = \frac{M_{\text{эк}}}{11,2}.$$

Отсюда

$$M_{\text{эк. оксида}} = \frac{1,8 \cdot 11,2}{0,883} = 24,2 \text{ (г/моль)}; \quad M_{\text{эк. оксида}} = M_{\text{эк. металла}} + M_{\text{эк. (O)}},$$

тогда $M_{\text{эк. металла}} = M_{\text{эк. оксида}} - M_{\text{эк. (O)}} = 24,2 - 8 = 16,2$ г/моль.

$$(M_{\text{эк. (O)}} = 16/2 = 8 \text{ г/моль}).$$

Пример 9. Вычислить эквивалентную массу цинка, если 1,168 г Zn вытеснили из кислоты 438 мл H_2 ($t = 17^\circ\text{C}$ и $P = 750$ мм рт. ст.).

Решение. Согласно закону эквивалентов (1.5) $\frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Zn})}{M_{\text{эк}}(\text{H})}$.

Из уравнения Менделеева – Клапейрона (1.4)

$$m(\text{H}_2) = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{750 \cdot 438 \cdot 2}{62400 \cdot 290} = 0,036 \text{ г};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Zn}) = \frac{m_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{эк}}(\text{H})}{m_{\text{H}_2}} = \frac{1,168 \cdot 1}{0,036} = 32,6 \text{ г/моль}.$$

1.2.4. Определение атомных и молекулярных масс

Из закона Авогадро следует, что два газа одинаковых объемов при одинаковых условиях содержат одинаковое число молекул; однако они имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше другого, во сколько раз больше его молярная масса:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D, \quad (1.12)$$

где D – относительная плотность одного газа (1) к другому (2) – величина безразмерная. Отсюда

$$M_1 = M_2 \cdot D. \quad (1.13)$$

Пример 10. Масса 1 л газа (н. у.) равна 1,25 г. Вычислить: а) M газа; б) массу одной молекулы газа; в) плотность газа относительно воздуха.

Решение. Молярную массу газа найдем по мольному объему (1 моль газа при н. у. занимает $V = 22,4$ л):

а) 1 л газа имеет массу 1,25 г

$$22,4 \text{ л} - X \text{ г}$$

$$X = 28 \text{ г}; \quad M_{\text{газа}} = 28 \text{ г/моль};$$

б) 1 моль газа – $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул – 28 г

1 молекула – X г

$$X = \frac{28}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,7 \cdot 10^{-23} \text{ г};$$

в) из (1.12) D газа по воздуху $= \frac{M_{\text{газа}}}{M_{\text{воздуха}}} = \frac{28}{29} = 0,96$, т. е. данный газ легче

воздуха в 0,96 раза.

(Средняя молекулярная масса воздуха $M_{\text{возд.}} = 29$ г/моль).

Пример 11. Анализ показал, что соединение состоит из 30,43 % азота и 69,57 % кислорода. Относительная плотность этого вещества по водороду равна 46. Определить его молекулярную массу и формулу.

Решение. Согласно (1.13) определяем относительную молекулярную массу вещества

$$M_r = 2D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 46 = 92 \text{ г/моль}.$$

Формулу вещества примем N_xO_y . Чтобы найти соотношение между x и y , надо разделить весовые количества (в данном примере процентное содержание) азота и кислорода на соответствующие атомные массы:

$$x : y = \frac{30,43}{14} : \frac{69,57}{16} = 2,17 : 4,34 = 1 : 2.$$

Отсюда простейшая формула вещества – NO_2 , которой соответствует молекулярная масса 46. Разделив 92 на 46, получим 2. Значит, простейшую формулу надо удвоить, т. е. истинная формула вещества – N_2O_4 .

Атомные, молярные и молекулярные массы атомов и молекул можно определять, как показано выше, из закона эквивалентов и из газовых законов. Кроме того, их находят приближенно **методом Менделеева**, как среднее арифметическое атомных масс соседних по периодической системе атомов. Можно также оценить значение атомной массы по удельной теплоёмкости из **закона Дюлонга и Пти**: атомные теплоёмкости простых твердых веществ примерно одинаковы и составляют около $25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Примечание: атомная теплоёмкость вещества примерно определяется количеством колебаний, которое может совершать атом в кристаллической решётке; число таких колебаний в трехмерной решётке равно трем; каждому колебанию соответствует энергия, равная $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, что и даёт около $25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$:

$$A' \approx \frac{25 \left(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \right)}{C_{\text{уд}} \left(\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \right)} = \frac{25}{C_{\text{уд}}} \left[\text{г} \cdot \text{моль}^{-1} \right]. \quad (1.14)$$

Зная неточное значение атомной массы A' и точное значение $M_{\text{ЭК}}$ для данного элемента из опыта и принимая во внимание, что валентность – целое число, можно найти точное значение A .

Пример 12. При взаимодействии 1,168 г металла с серной кислотой выделилось 438 мл водорода (объем измерен при 17 °С и 750 мм рт. ст.). Удельная теплоемкость металла – 0,39 Дж/г. Вычислить атомную массу металла и определить, какой это металл.

Решение

1. По уравнению (1.4) Клапейрона – Менделеева вычисляем массу вытесненного водорода

$$m(\text{H}_2) = \frac{P \cdot V \cdot M(\text{H}_2)}{R \cdot T} = \frac{750 \cdot 438 \cdot 2}{624000 \cdot 2990} = 0,036 \text{ г.}$$

2. По закону эквивалентов (1.5) определяем эквивалентную массу металла

$$M_{\text{ЭК Me}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot M_{\text{ЭК(H)}}}{m(\text{H}_2)} = \frac{1,168 \cdot 1}{0,036} = 32,69 \text{ г/моль.}$$

3. По закону Дюлонга и Пти (1.14) находим приблизительную атомную массу металла

$$A' \approx \frac{25}{C_{\text{уд}}} = \frac{25}{0,39} = 64,1 \text{ г/моль.}$$

4. По эквивалентной массе и приблизительной атомной массе металла определяем валентность:

$$V = \frac{64,1}{32,69} = 1,96 \approx 2.$$

5. Рассчитываем точную атомную массу и по ней находим металл в периодической системе:

$$A_r = M_{\text{ЭК}} \cdot V = 32,69 \cdot 2 = 65,38. \quad \text{Это цинк (Zn).}$$

Точные значения относительных атомных масс (A_r) приводятся в Периодической системе Д. И. Менделеева под символами элементов. Они представляют собой средние значения атомных масс всех природных изотопов с учетом их относительного содержания в природе.

Пример 13. Природный кислород состоит из изотопов ^{16}O (99,76 %), ^{17}O (0,04 %) и ^{18}O (0,2 %). Определить относительную атомную массу элемента кислорода.

Решение. $A_r = 16 \cdot 0,9976 + 17 \cdot 0,0004 + 18 \cdot 0,002 = 16,0$.

Точные значения атомных масс почти всех элементов, однако, были определены из химических реакций с использованием весового анализа (так как взвешивание можно производить с очень высокой точностью).

Пример 14. Определить атомную массу серебра, если при взаимодействии 1 г его с азотной кислотой получилось 1,57479 г нитрата серебра.

Решение. Запишем уравнение реакции $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Если известны $A_r(\text{N}) = 14,0067$ и $A_r(\text{O}) = 15,9994$, то, пользуясь уравнением реакции, можно составить пропорцию:

$$\begin{array}{ll} \text{из } 1 \text{ г Ag} & \text{получено} & 1,57479 \text{ г AgNO}_3 \\ \text{из } A \text{ г Ag} & \text{получится} & (A + 14,0067 + 3 \cdot 15,9994) \text{ г AgNO}_3, \end{array}$$

$$\text{т. е.} \quad \frac{1}{A} = \frac{1,57479}{A + 62,0049}; \quad A = \frac{62,0049}{0,57479} = 107,8733 \text{ г/моль.}$$

Точные значения атомных масс определялись также методами масс-спектрографии и рентгенографии.

1.2.5. Химические формулы. Валентность

Химическая формула отражает состав (структуру) химического соединения или простого вещества. Например, H_2O – два атома водорода соединены с атомом кислорода. Химические формулы содержат также некоторые сведения о структуре вещества: например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – в этих формулах указаны некоторые устойчивые группировки (OH , SO_4), которые входят в состав вещества – его молекулы, формульной или структурной единицы (ФЕ или СЕ).

Молекулярная формула указывает число атомов каждого элемента в молекуле. Молекулярная формула описывает только вещества с молекулярным строением (газы, жидкости и некоторые твердые вещества). Состав вещества с атомной или ионной структурой можно описать только символами формульных единиц.

Формульные единицы указывают простейшее соотношение между числом атомов разных элементов в веществе. Например, формульная единица бензола – CH , молекулярная формула – C_6H_6 .

Структурная (графическая) формула указывает порядок соединения атомов в молекуле (а также в ФЕ и СЕ) и число связей между атомами.

Рассмотрение таких формул привело к представлению о **валентности** (*valentia* – сила) как о способности атома данного элемента присоединять к себе определенное число других атомов. Можно выделить три вида валентности: стехиометрическую (включая степень окисления), структурную и электронную.

1. Стехиометрическая валентность. Количественный подход к определению валентности оказался возможным после установления понятия «эквивалент» и его определения по закону эквивалентов. Основываясь на этих понятиях, можно ввести представление о **стехиомет-**

рической валентности – это число эквивалентов, которое может к себе присоединить данный атом, или – число эквивалентов в атоме. Эквиваленты определяются по количеству атомов водорода, т. е. $V_{\text{стх}}$ фактически означает число атомов водорода (или эквивалентных ему частиц), с которыми взаимодействует данный атом:

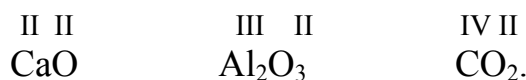
$$V_{\text{стх}} = Z_{\text{В}} \quad \text{или} \quad V_{\text{стх}} = \frac{A}{M_{\text{ЭК}}}. \quad (1.15)$$

Например, в SO_3 ($\omega \text{S} = +6$); $Z_{\text{В}}(\text{S})$ равен 6; $V_{\text{стх}}(\text{S}) = 6$.

Эквивалент водорода равен 1, поэтому для элементов в приведенных ниже соединениях $Z_{\text{В}}(\text{Cl}) = 1$; $Z_{\text{В}}(\text{O}) = 2$; $Z_{\text{В}}(\text{N}) = 3$, а $Z_{\text{В}}(\text{C}) = 4$. Численное значение стехиометрической валентности принято обозначать римскими цифрами:



В тех случаях, когда элемент не соединяется с водородом, валентность искомого элемента определяется по элементу, валентность которого известна. Чаще всего ее находят по кислороду, поскольку валентность его в соединениях обычно равна двум. Например, в соединениях:



При определении стехиометрической валентности элемента по формуле бинарного соединения следует помнить, что **суммарная валентность всех атомов одного элемента должна быть равна суммарной валентности всех атомов другого элемента.**

Зная валентность элементов, можно составить химическую формулу вещества. При составлении химических формул можно соблюдать следующий порядок действий:

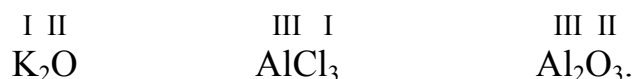
1) пишут рядом химические символы элементов, которые входят в состав соединения: KO AlCl AlO;

2) над символами химических элементов проставляют их валентность:



3) используя вышесформулированное правило, определяют наименьшее общее кратное чисел, выражающих стехиометрическую валентность обоих элементов (2, 3 и 6 соответственно);

4) делением наименьшего общего кратного на валентность соответствующего элемента находят индексы:



Пример 15. Составить формулу оксида хлора, зная, что хлор в нем семивалентен, а кислород – двухвалентен.

Решение. Находим наименьшее кратное чисел 2 и 7 – оно равно 14. Разделив наименьшее общее кратное на стехиометрическую валентность соответствующего элемента, находим индексы: для атомов хлора $14/7=2$, атомов кислорода $14/2=7$.

Формула оксида – $\text{VII Cl}_2 \text{VII O}_7$.

Степень окисления также характеризует состав вещества и равна стехиометрической валентности со знаком «плюс» (для металла или более электроположительного элемента в молекуле) или «минус»:

$$\omega = \pm V_{\text{стх}}. \quad 1.16)$$

Определяется ω через $V_{\text{стх}}$, следовательно, через эквивалент, и это означает, что $\omega(\text{H}) = \pm 1$; далее опытным путем могут быть найдены ω всех других элементов в различных соединениях. В частности, важно, что ряд элементов имеют всегда или почти всегда постоянные степени окисления.

Полезно помнить следующие правила определения степеней окисления:

- 1) $\omega(\text{H}) = \pm 1$ ($\omega = +1$ в H_2O , HCl ; $\omega = -1$ в NaNH , CaH_2).
- 2) F (фтор) во всех соединениях имеет $\omega = -1$, остальные галогены с металлами, водородом и другими более электроположительными элементами тоже имеют $\omega = -1$.
- 3) Кислород в обычных соединениях имеет $\omega = -2$ (исключения – пероксид водорода и его производные – H_2O_2 или BaO_2 , в которых кислород имеет степень окисления -1 , а также фторид кислорода OF_2 , в котором степень окисления кислорода равна $+2$).
- 4) Щелочные (Li–Fr) и щелочно-земельные (Ca–Ra) металлы всегда имеют степень окисления, равную номеру группы, т. е. $+1$ и $+2$ соответственно.
- 5) Al, Ga, In, Sc, Y, La и лантаноиды (кроме Ce) – $\omega = +3$.
- 6) Высшая степень окисления элемента равна номеру группы периодической системы, а низшая равна (№ группы – 8). Например, высшая $\omega(\text{S}) = +6$ в SO_3 , низшая $\omega = -2$ в H_2S .
- 7) Степени окисления простых веществ приняты равными нулю.
- 8) Степени окисления ионов равны их зарядам.
- 9) Степени окисления элементов в соединении компенсируют друг друга так, что их сумма для всех атомов в молекуле или нейтральной формульной единице равна нулю, а для иона – его заряду. Это можно использовать для определения неизвестной степени окисления по известным и составления формулы многоэлементных соединений.

Пример 16. Определить степень окисления хрома в соли K_2CrO_4 и в ионе $Cr_2O_7^{2-}$.

Решение. Принимаем $\omega(K) = +1$; $\omega(O) = -2$. Для структурной единицы K_2CrO_4 имеем $2 \cdot (+1) + X + 4 \cdot (-2) = 0$, отсюда $X = \omega(Cr) = +6$.

Для иона $Cr_2O_7^{2-}$ имеем $2 \cdot X + 7 \cdot (-2) = -2$, $X = \omega(Cr) = +6$, т. е. степень окисления хрома в обоих случаях одинакова.

Пример 17. Определить степень окисления фосфора в соединениях P_2O_3 и PH_3 .

Решение. В соединении P_2O_3 $\omega(O) = -2$. Исходя из того, что алгебраическая сумма степеней окисления молекулы должна быть равной нулю, находим степень окисления фосфора: $2 \cdot X + 3 \cdot (-2) = 0$, отсюда $X = \omega(P) = +3$.

В соединении PH_3 $\omega(H) = +1$, отсюда $X + 3 \cdot (+1) = 0$; $X = \omega(P) = -3$.

Пример 18. Напишите формулы оксидов, которые можно получить при термическом разложении перечисленных ниже гидроксидов:

H_2SiO_3 ; $Fe(OH)_3$; H_3AsO_4 ; H_2WO_4 ; $Cu(OH)_2$.

Решение. H_2SiO_3 . Определяем степень окисления кремния: $\omega(H) = +1$, $\omega(O) = -2$, отсюда $2 \cdot (+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0$; $\omega(Si) = X = +4$. Формула оксида – SiO_2 .

$Fe(OH)_3$ – заряд гидроксогруппы равен -1 , следовательно, $\omega(Fe) = +3$ и формула соответствующего оксида – Fe_2O_3 .

H_3AsO_4 – степень окисления мышьяка в кислоте $3 \cdot (+1) + X + 4 \cdot (-2) = 0$; $X = \omega(As) = +5$. Таким образом, формула оксида – As_2O_5 .

H_2WO_4 – $\omega(W)$ в кислоте равна $+6$. Таким образом, формула соответствующего оксида – WO_3 .

$Cu(OH)_2$ – так как имеется две гидроксогруппы, заряд которой равен -1 , следовательно, $\omega(Cu) = +2$ и формула оксида – CuO .

Большинство элементов имеют по несколько степеней окисления.

Рассмотрим, как с помощью таблицы Д. И. Менделеева можно определить основные степени окисления элементов.

Устойчивые степени окисления элементов главных подгрупп можно определять по следующим правилам:

- У элементов I–III групп существуют единственные степени окисления – положительные и равные по величине номерам групп (кроме таллия, имеющего $\omega = +1$ и $+3$).

- У элементов IV–VI групп, кроме положительной степени окисления, соответствующей номеру группы, и отрицательной, равной разности между числом 8 и номером группы, существуют еще промежуточные степени окисления, обычно отличающиеся между собой на две единицы. Для IV группы степени окисления соответственно равны $+4$, $+2$, -2 , -4 ; для V группы – соответственно -3 , -1 , $+3$, $+5$ и для VI группы соответственно $+6$, $+4$, -2 .

- У элементов VII группы существуют все степени окисления: от $+7$ до -1 , различающиеся на две единицы, т. е. $+7$, $+5$, $+3$, $+1$ и -1 .

В группе галогенов выделяется фтор, который не имеет положительных степеней окисления и в соединениях с другими элементами существует только в одной степени окисления «-1». (Имеется несколько соединений галогенов с четными степенями окисления: ClO, ClO₂ и др.).

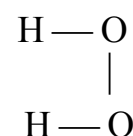
У элементов **побочных подгрупп** нет простой связи между устойчивыми степенями окисления и номером группы. У некоторых элементов побочных подгрупп устойчивые степени окисления следует просто запомнить. К таким элементам относятся: Cr (+3 и +6), Mn (+7, +6, +4 и +2), Fe, Co и Ni (+3 и +2), Cu (+2 и +1), Ag (+1), Au (+3 и +1), Zn и Cd (+2), Hg (+2 и +1).

Для составления формул трех- и многоэлементных соединений по степеням окисления необходимо знать степени окисления всех элементов. При этом количество атомов элементов в формуле определяется из условия равенства суммы степеней окисления всех атомов заряду формульной единицы (молекулы, иона). Например, если известно, что в незаряженной формульной единице имеются атомы К, Cr и O со степенями окисления, равными +1, +6 и -2 соответственно, то этому условию будут удовлетворять формулы K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇, K₂Cr₃O₁₀ и многие другие; аналогично этому иону с зарядом -2, содержащему Cr⁺⁶ и O⁻², будут соответствовать формулы CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, Cr₃O₁₀²⁻, Cr₄O₁₃²⁻ и т. д.

2. Координационная (структурная) валентность, или координационное число $V_{к.ч.}$, определяет число соседних атомов. Например, в молекуле SO₃ у серы число соседних атомов кислорода равно трем и $V_{к.ч.} = 3$, $V_{стх} = V_{св} = 6$.

3. Электронная валентность $V_{\bar{e}}$ – число химических связей, образуемых данным атомом. Например, в H₂O₂

$$V_{стх}(O) = 1; \quad V_{к.ч.}(O) = 2; \quad V_{\bar{e}}(O) = 2,$$



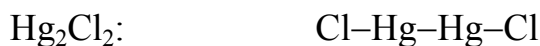
т. е. имеются химические соединения, в которых стехиометрическая и электронная валентности не совпадают (см. разд. 1.3); к ним, например, относятся и комплексные соединения.

Координационная и электронная валентности более подробно рассматриваются в разделах «Химическая связь» и «Комплексные соединения».

1.2.6. Структурные формулы

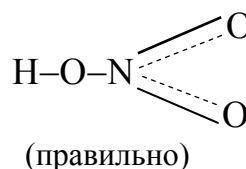
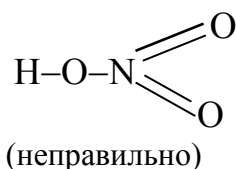
В веществах (молекулярных, ионных, ковалентных, металлических) атомы связаны друг с другом в определённой последовательности, а между парами атомов (между химическими связями) имеются опреде-

лённые углы. Всё это необходимо для характеристики веществ, так как от этого зависят их физические и химические свойства. Сведения о геометрии связей в веществах частично или полностью отражаются в структурных формулах. В этих формулах связь между атомами изображают чертой. Например, H_2O изображают так: $\text{H}-\text{O}-\text{H}$



При изображении структурных формул часто принимают, что электронная валентность совпадает со стехиометрической. Такие структурные формулы несут информацию о составе и порядке расположения атомов, но не содержат правильных сведений о связях.

Например, HNO_3 :



Здесь $V_{\text{стх}}(\text{N}) = 5$, однако $V_{\bar{e}}(\text{N}) = 4$.

Структурные формулы, построенные по стехиометрическим валентностям ($V_{\text{стх}}$), иногда называются **графическими**.

Соединения, в которых у всех элементов $V_{\text{стх}}$ действительно совпадает с электронной валентностью ($V_{\bar{e}}$), называют простыми соединениями; к ним относятся только некоторые молекулярные соединения (например: CO_2 , SO_2 , SO_3 , CH_4 , ClF_3 и др.). Соединения, в которых это условие не выполняется, называются **сложными**. К ним относятся, например, все комплексные соединения, CO , H_2O_2 и др.

Большинство оксидов, кислот, оснований и солей существуют в виде твердых или жидких соединений с частично ионными связями или в виде растворов, в которых соединения диссоциированы на ионы и которые, в свою очередь, гидратированы. Поэтому даже при совпадении $V_{\text{стх}}$ и $V_{\bar{e}}$ графические формулы не соответствуют структуре, а носят формальный, условный характер, показывая, как могли бы соединяться атомы, если бы вещество состояло из молекул, соответствующих формуле.

Истинную структурную формулу можно изобразить лишь на основании исследования реальной структуры вещества – экспериментально или теоретически (см. разд. учебников химии «Химическая связь»).

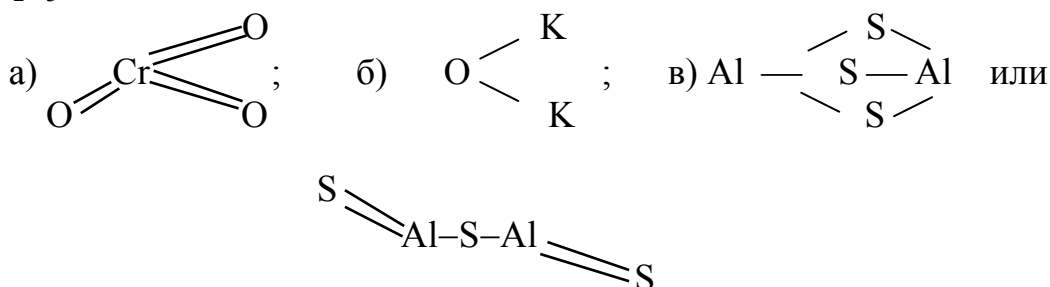
При изображении структурных (графических) формул нужно выполнять следующие простые правила:

1) число чёрточек, исходящих от каждого атома, равно его валентности ($V_{\text{стх}} = V_{\bar{e}}$);

2) в обычных кислотах и солях со сложным кислородсодержащим катионом атомы Н и Ме соединяются с кислотообразующим элементом через кислород



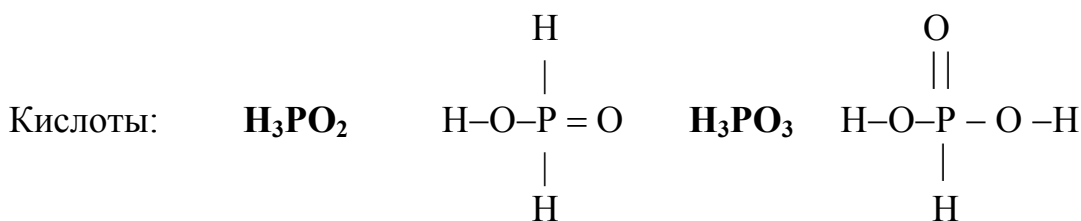
3) одинаковые атомы не соединяются между собой, не образуют гомоцепей, они соединяются через атомы неметалла: а) CrO_3 ; б) K_2O ; в) Al_2S_3 :



Правила нарушаются в **сложных** соединениях, например в пероксо- и персульфо-соединениях:

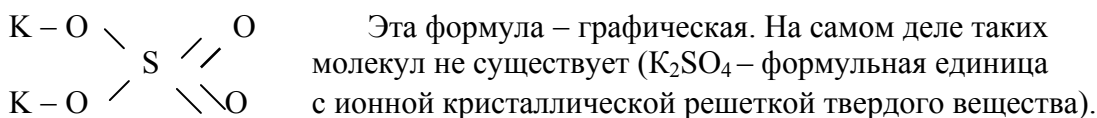


Некоторые кислоты и соли фосфора также являются сложными соединениями.



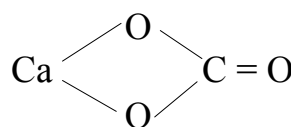
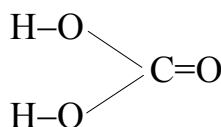
Пример 19. Изобразить структурную формулу K_2SO_4 .

Решение. Определяем стехиометрические валентности атомов: $V(\text{K}) = 1$; $V(\text{S}) = 6$; $V(\text{O}) = 2$. Изображаем структурную формулу, пользуясь правилами 1–3:



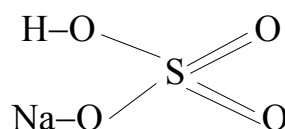
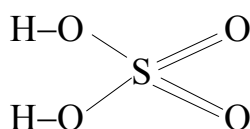
В приведенных примерах углы между связями взяты произвольно. Однако они также могут быть точно указаны и изображены.

Для графического изображения формул солей можно исходить из соответствующих формул кислот, заменяя в них атомы водорода на атомы металла с соблюдением правила валентности, т. е. один атом водорода заменяется одновалентным металлом, два – двухвалентным, три – трехвалентным и т. д. Например, графическое изображение формулы карбоната кальция (CaCO_3) можно представить так: карбонат кальция – это средняя соль угольной кислоты H_2CO_3 , в которой атомы водорода замещены на атомы кальция:

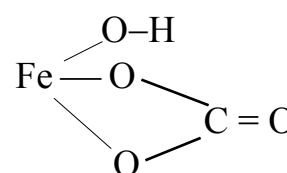
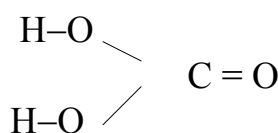
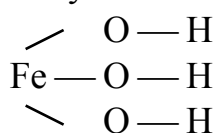


Пример 20. Изобразите графические формулы кислой соли гидросульфата натрия и основной соли карбоната гидроксижелеза (III).

Решение. При составлении графических формул солей нужно отчетливо представлять себе графические формулы кислотных и основных остатков. Кислую соль (NaHSO_4) можно представить как продукт замещения одного атома водорода в серной кислоте на атом натрия:

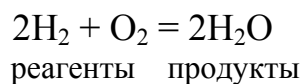


Основную соль (FeOHCO_3) можно представить как продукт частичного замещения гидроксогрупп в основании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на кислотный остаток угольной кислоты:



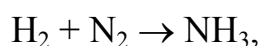
1.2.7. Уравнения химических реакций

Химические реакции записывают в виде особых алгебраических уравнений, в которых каждый символ атома или молекулы обозначает атом (молекулу) или один их моль. Знак равенства между реагентами и продуктами отражает закон сохранения массы вещества в химических реакциях и, как следствие, тот факт, что число атомов каждого сорта среди реагентов равно числу таких же атомов среди продуктов. Например, для реакции

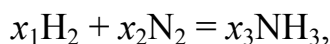


это означает, что две молекулы H_2 (4 атома Н) реагируют с одной молекулой O_2 (2 атома О) и при этом получается две молекулы воды, в которых столько же атомов Н (4) и О (2), сколько их было в реагентах. Коэффициенты перед формулами называют **стехиометрическими**; они относятся ко всем атомам формулы; коэффициент 1 не используется. Кроме того, в химических уравнениях сохраняется заряд; это важно при написании уравнений ионных реакций и полуреакций (см. разд. 6 и 7).

При написании химического уравнения сначала записывают его схему без стехиометрических коэффициентов, например:



а затем уравнивают его. Общий метод уравнивания заключается в составлении уравнений баланса всех атомов. Для этого записывают химическое уравнение с неизвестными коэффициентами:



а затем – алгебраическую систему уравнений баланса по атомам:

- 1) $2x_1 = 3x_3$ (по атомам Н);
- 2) $2x_2 = x_3$ (по атомам N).

Система не имеет определенного решения, так как не хватает одного уравнения. Решая эту систему, находим, что $\frac{x_3}{x_1} = \frac{2}{3}$ и $\frac{x_3}{x_2} = 2$.

Принимая далее один из коэффициентов равным 1 (например, $x_2 = 1$ – это и будет третье уравнение системы), найдем, что $x_3 = 2$ и $x_1 = 3$. Таким образом, получим уравнение $3H_2 + N_2 = 2NH_3$.

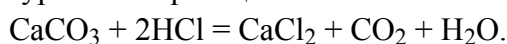
Если получаются дробные коэффициенты, то их обычно приводят к наименьшему целому.

Другие способы уравнивания будут рассмотрены в разд. 7.1.1.

Уравнение химической реакции замечательно тем, что по нему можно найти количества и массы всех реагирующих и получающихся веществ, если известно количество или масса хотя бы одного из них и если реакция протекает нацело.

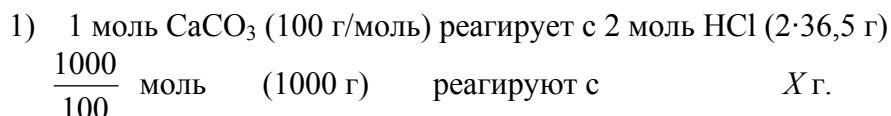
Пример 21. Рассчитать массу 30 %-й соляной кислоты, необходимой для разложения одного кг $CaCO_3$. Определить объем CO_2 (н. у.), выделяющегося при этом.

Решение. Запишем уравнение реакции



Из уравнения делаем вывод, что на разложение 1 моль $CaCO_3$ требуется 2 моль кислоты и при этом выделяется 1 моль CO_2 . Из (1.1) следует, что $m = n \cdot M$ и $V = n \cdot V_M$

(n – количество (моль), $V_M = 22,4$ л – молярный объем), то можно составить пропорции:



Отсюда $X = 720$ г HCl. Масса 30 %-й кислоты $m = \frac{720 \text{ г} \cdot 100 \%}{30 \%} = 2400$ г.

2) 1 моль (100 г) CaCO_3 выделяют 1 моль (22,4 л) CO_2



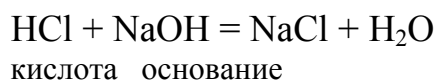
Отсюда $X = 224$ л CO_2 . Аналогично можно рассчитать массы CaCl_2 и H_2O .

1.2.8. Классификация химических реакций

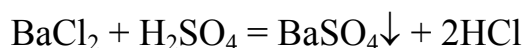
Из определения химии как науки ясно, что под **химической реакцией** понимают **превращения одних веществ в другие**. При этом выполняются фундаментальные законы сохранения:

- общий атомный состав продуктов и реагентов одинаков (атомы сохраняются);
- в реакции сохраняется суммарный заряд;
- энергия, выделяющаяся в ходе прямой реакции, равна энергии, поглощающейся в обратной ей реакции.

В химии используются различные классификации реакций. Например, с точки зрения участия в них кислот и оснований или солей выделяют **кислотно-основные** реакции:



кислота основание



соль кислота

(без изменения степени окисления).

Химические реакции классифицируются по различным признакам:

1. По составу реагентов и продуктов реакции делят на следующие типы: **соединения, разложения, замещения и обмена**.

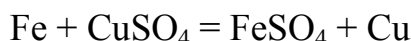
Реакции соединения – это такие реакции, в результате которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое вещество. Например:



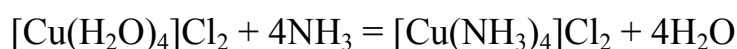
Реакции разложения – это такие реакции, в результате которых из одного сложного вещества образуется несколько новых веществ. Например:



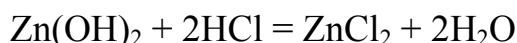
Реакции замещения – это реакции, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества или молекулы одного вещества замещают некоторые атомы (молекулы) в составе другого вещества. Например:



Могут замещаться и группы атомов, например:



Реакции обмена – это такие реакции, в результате которых два вещества обмениваются своими составными частями, образуя два новых вещества. Например,



2. По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делят на **экзотермические и эндотермические**.

Экзотермические – это реакции, протекающие с **выделением** теплоты. Например, реакция образования хлороводорода из водорода и хлора:



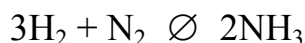
(ΔH^0 – тепловой эффект при постоянном давлении в стандартных условиях – см. дальше, в разд. 4).

Эндотермические – это реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды. Например, реакция образования оксида азота (II) из азота и кислорода протекает при высокой температуре с **поглощением** тепла:



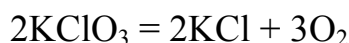
3. По признаку обратимости реакции делят на **обратимые и необратимые**.

Обратимые – это такие реакции, которые могут протекать в двух взаимно противоположных направлениях при небольшом изменении условий (концентраций, температуры, давления), например:



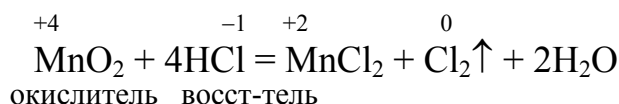
(в уравнениях обратимых реакций знак равенства заменяется двумя стрелками, направленными в противоположные стороны).

Необратимые – это реакции, протекающие до конца, т. е. до полного превращения исходных реагирующих веществ в конечные продукты; причём обратная реакция не может быть проведена ни при каких условиях (иногда говорят о необратимости в данных условиях – когда обратная реакция принципиально возможна, но её скорость ничтожно мала). Примером такой (принципиально необратимой) реакции может служить разложение бертолетовой соли при нагревании:

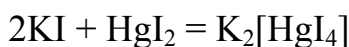


Реакция прекратится тогда, когда вся соль превратится в хлорид калия и кислород. Необратимых реакций немного. Большинство реакций являются обратимыми.

По признаку природы реагентов и продуктов выделяют **окислительно-восстановительные, кислотно-основные реакции, комплексообразования** и т. д. Например, реакция



является окислительно-восстановительной (протекает с изменением степени окисления элементов), а реакция



является реакцией комплексообразования.

Одна и та же реакция может быть классифицирована по нескольким признакам. Так, кислотно-основные реакции одновременно часто являются обменными и т. д.

Раздел 2

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие силы определяются взаимодействием заряженных элементарных частиц – электронов и протонов.

При изучении строения вещества принята естественная последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем – строение состоящих из них молекул и немолекулярных веществ, т. е. химическую связь между атомами.

2.1. Строение атома

2.1.1. Корпускулярно-волновое описание движения электрона в атоме. Квантовые числа

До конца XIX в. полагали, что атом – неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности некоторых элементов (А. Беккерель, 1896 г., уран) и объяснение ее расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а также открытие электрона как составной части атома (Дж. Стоней, 1881 г.; Дж. Томсон, 1897 г.) доказали сложное строение атома.

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка 10^{-6} нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка 10^{-1} нм (т. е. в 100 000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2 000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой.

Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – **протонов** и незаряженных частиц – **нейтронов**, имеющих примерно одинаковые массы (см. табл. 2.1). При этом абсолютные величины зарядов частиц принято выражать в единицах заряда электрона – $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл = 1 ед. заряда.

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, определяющих его заряд Z . Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относят к одному и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие различное число нейтронов в ядре (N), называются **изотопами**. Например, изотопами элемента кальция (Ca) являются ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p + 20n$),

${}_{20}^{42}\text{Ca}$ ($20p + 22n$) и ${}_{20}^{43}\text{Ca}$ ($20p + 23n$), при этом состав ядра указывают цифрами перед символом элемента: верхний индекс обозначает число протонов и нейтронов (нуклонов) в ядре.

Таблица 2.1

Свойства элементарных частиц

Частица (символ)	Местоположение в атоме	Относительный заряд	Относительная масса (а. е. м.)
Протон (p)	в ядре	+1	1,00728
Нейтрон (n)	в ядре	0	1,00867
Электрон (e^-)	в оболочке	-1	0,00055
Позитрон (e^+)	в ядре	+1	0,00055

Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют **массовым числом** (A). Нижний индекс обозначает число протонов (Z), а разность между ними равна числу нейтронов $N = A - Z$. Сумма масс протонов и нейтронов атомного ядра всегда несколько больше, чем масса ядра. Например, масса ядра изотопа ${}^4_2\text{He}$, содержащего два протона и два нейтрона, составляет 4,001506 а. е. м., а сумма масс этих четырех нуклонов равна 4,031882. Разница – **дефект массы** – составляет 0,030376 а. е. м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна

$$E = mc^2,$$

где m – масса (кг); c – скорость света ($3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$).

Так как 1 а. е. м. = $1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг, легко подсчитать, что при образовании ядра атома гелия выделяется огромное количество энергии ($28,2 \text{ МэВ} \approx 2,8 \cdot 10^9 \text{ кДж/моль ядер}$), что в миллионы раз больше, чем при образовании химической связи.

В настоящее время для всех элементов известны изотопы: всего около 300 устойчивых и более 1400 радиоактивных. Определяют их по массам (масс-спектрометрия), а радиоактивные – по спектрам излучения.

Исследования, проведенные в конце XIX в. и начале XX в., показали неприменимость законов классической физики для описания поведения микрообъектов. На основе этих исследований была создана новая наука – квантовая (волновая) механика, **в основе которой лежат представления о квантовании энергии и двойственной (корпускулярно-волновой) природе микрочастиц.**

2.1.2. Экспериментальные предпосылки квантовой теории строения атома

Химические свойства атомов определяются их электронными оболочками, поэтому химикам необходимо знать строение этих оболочек; это, в свою очередь, означает описание движения электронов в атоме.

В основе теории электронного строения атома лежат рассматриваемые ниже экспериментальные данные.

1. Главной предпосылкой электронного строения атомов служат данные, полученные при изучении **атомных спектров** излучения, регистрируемые спектральными методами.

Планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивости существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуется энергия его электростатического взаимодействия с ядром и, согласно расчетам? через 10^{-8} с электрон должен упасть на ядро, т. е., согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться непрерывно за счет излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют дискретный (линейчатый) характер. Спектр является одной из важнейших характеристик атома и отражает его внутреннее строение. Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, спектр атома железа насчитывает свыше пяти тысяч линий. Наиболее простой спектр у атома водорода. В видимой области спектра имеется только 4 линии. В прилегающей к видимой УФ-области имеется еще ряд линий, которые с первыми четырьмя объединяются в серию Бальмера (Швейцария, 1885 г.). Он обнаружил, что волновые числа $\nu = 1/\lambda$ линий этой серии очень точно выражаются следующей закономерностью:

$$\nu = 1/\lambda = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

где $R = 109678 \text{ см}^{-1}$ – константа Ридберга; n – целое число больше двух.

Отсюда главный вывод состоял в том, что атом может находиться в нескольких (многих) состояниях, но они не непрерывны, а прерывисты, т. е. **квантованы**. Переход из одного состояния в другое происходит скачком. При этом излучается или поглощается электромагнитное излучение определенной длины волны.

2. Открытие электронов.

Из электрохимических исследований стало очевидно, что атомы могут нести положительный или отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или аноде электролизера. В 1870 г. Стони пытался определить величину единичного заряда, связанного с одним одновалентным атомом и названного им **электроном**. Заряд электрона был оп-

ределен позже **Р. Малликоном** (1909 г.); $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, а масса покоя электрона $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

3. Открытие ядра и его свойства.

В опытах по рассеянию α -частиц (He^{2+}) Э. Резерфордом было показано, что почти вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме – положительно заряженном ядре. Согласно модели Резерфорда вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся электроны, причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален. Диаметр ядра примерно в 10^5 раз меньше атома, а масса одного протона примерно в 2 000 раз больше массы электрона.

4. Открытие радиоактивности.

Было показано, что атомы не являются неделимыми, в результате радиоактивного распада одни атомы могут превращаться в другие с выделением энергии.

2.1.3. Квантовый характер света

Для объяснения особенностей спектров нагретых тел немецким ученым М. Планком в 1900 г. была предложена теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями – квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света. Энергия кванта (E) пропорциональна частоте излучения (колебания) ν :

$$E = h\nu, \quad (2.1)$$

где E – энергия кванта (Дж); $\nu = \frac{c}{\lambda}$ – частота, с^{-1} ; λ – длина волны излучения (см); $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ (Дж·с) – постоянная Планка (мера дискретности), одна из фундаментальных постоянных, она входит во все квантово-механические соотношения.

Согласно уравнению Планка энергия частицы может меняться на величины, кратные $h\nu$. Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое.

Таким образом, происхождение спектров можно истолковать как результат перехода электронов в атоме между дискретными состояниями, обладающими дискретными значениями энергии.

Построенная на этих представлениях модель атома водорода по Бору позволила рассчитать его спектр, результаты хорошо совпали с экспериментальными данными. Однако она оказалась непригодна для объ-

яснения строения сложных атомов, начиная с гелия. Даже для атома водорода она не смогла объяснить тонкую структуру линейчатого спектра.

2.1.4. Корпускулярно-волновые свойства микрообъектов

В попытках объяснить линейчатые спектры атомов и спектр излучения абсолютно черного тела ученые пришли к выводу о **двойственной природе электромагнитного излучения и элементарных частиц**: они являются одновременно частицами материи (корпускулами) и им соответствует длина волны, которая характеризует их движение. Испускание, распространение и поглощение электромагнитного излучения было истолковано как волновое движение особых частиц – фотонов, которые не имеют массы покоя и движутся со скоростью $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; энергия фотонов $E = h\nu$ определяется через ν – частоту колебаний электрического поля в световой волне длины $\lambda = \frac{c}{\nu}$ и постоянную Планка h , которая представляет собой элементарный импульс движения.

С другой стороны, микрочастицы обладают не только корпускулярными ($m_0 \neq 0$, определенные координаты x, y, z), но и волновыми свойствами (дифракция и интерференция). Эту ситуацию в 1924 г. Луи де Бройль (Франция) теоретически описал так: движущаяся частица имеет длину волны

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (2.2)$$

где m – масса, v – скорость частицы. В дальнейшем В. Гейзенберг (Германия) истолковал взаимосвязь волновых и корпускулярных свойств элементарных частиц в виде принципа **неопределенностей**. Согласно этому принципу **невозможно точно определить местонахождение частицы и ее импульс $P = mv$ в данный момент времени**:

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (2.3)$$

Этот принцип связан с соотношением Де Бройля (2.2) (координата частицы неопределенна в пределах длины волны $\Delta X = \lambda$; неопределенность импульса (ΔP_x) не может быть меньше, чем постоянная Планка, а произведение неопределенностей координаты и импульса всегда больше элементарного импульса $\frac{h}{2\pi}$).

В 1927 г. были обнаружены у электронов как волновые, так и корпускулярные свойства. Было открыто явление **дифракции электронов**,

т. е. при прохождении пучка электронов через дифракционную решетку на фотопленке наблюдается такая же дифракционная картина, как при прохождении излучения с длиной волны λ , рассчитанной по уравнению Луи де Бройля.

Возникла необходимость изменить представление об электроне как о микроскопической заряженной частице, подчиняющейся тем же законам, каким подчиняются макроскопические тела. Возникла необходимость разработки новой теории, применимой к микрочастицам.

2.2. Волновая теория строения атома

2.2.1. Основные положения

Современная теория строения атома была впервые предложена в 1925 г. физиком Э. Шредингером (Австрия), который объединил в едином волновом уравнении описание движения электрона как частицы с его описанием в виде волны (2.2).

Уравнение Шредингера (1926 г.) – фундаментальное уравнение квантовой механики. Оно описывает движение электронов в атоме с учетом их двойственной природы:

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

или

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.4)$$

где \hbar – постоянная Планка; m – масса электрона; E – его полная энергия; U – потенциальная энергия; x, y, z – координаты; Ψ – волновая функция электрона (амплитуда его волнового движения в трёхмерном пространстве); \hat{H} – оператор Гамильтона, т. е. набор математических действий, позволяющий вычислить E из ψ . При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию Ψ . Точное решение уравнения (2.4) получается для атома водорода или водородоподобных ионов, для многоэлектронных систем используются различные приближения. Квадрат волновой функции (Ψ^2) **определяет вероятность обнаружения** электрона на том или ином расстоянии от ядра атома.

Согласно принципу Гейзенберга (2.3) невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и ее импульс. Следовательно, нельзя рассчитать траекторию движения электрона в поле ядра, можно лишь оценить вероятность его нахождения в атоме с помощью

волновой функции ψ , которая заменяет классическое понятие траектории. Волновая функция ψ характеризует амплитуду волны в зависимости от координат электрона, а ее квадрат ψ^2 определяет вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства. **Атомная орбиталь** (АО) – область атомного пространства, в котором движется электрон.

Форму АО характеризуют линиями и поверхностями с одинаковой ψ^2 , которую также называют *плотностью электронного облака*.

Таким образом, АО соответствует волновая функция Ψ , она характеризуется энергией, формой и направлением в пространстве. Все эти характеристики квантованы, т. е. изменяются скачками, которые описываются с помощью квантовых чисел.

2.2.2. Квантовые числа

Четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер уровня, определяет размеры атомной орбитали. Главное квантовое число может принимать значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$). Иногда уровни обозначают буквами: 1 2 3 4... \rightarrow ...K L M N... соответственно. Чем меньше n , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром. При $n = 1$ атом водорода находится в основном состоянии, при $n > 1$ – в возбужденном:

$$E \approx \frac{1}{n^2}.$$

Орбитальное квантовое число (l) определяет форму атомной орбитали (АО) и принимает значения от 0 до $(n - 1)$, т. е. n значений. Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы (см. табл. 2.2, рис. 2.1). Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad \dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad \dots$$

Электроны с одинаковым значением l образуют подуровень.

Таблица 2.2

Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

n (уровень)	l (подуровень)	Обозначение подуровней
1	0	$1s$
2	0, 1	$2s, 2p$
3	0, 1, 2	$3s, 3p, 3d$
4	0, 1, 2, 3	$4s, 4p, 4d, 4f$

Решение уравнения Шредингера показало, что s -орбиталь ($l = 0$) имеет форму шара, p -орбиталь ($l = 1$) – форму гантели и т. д. (рис. 2.1).

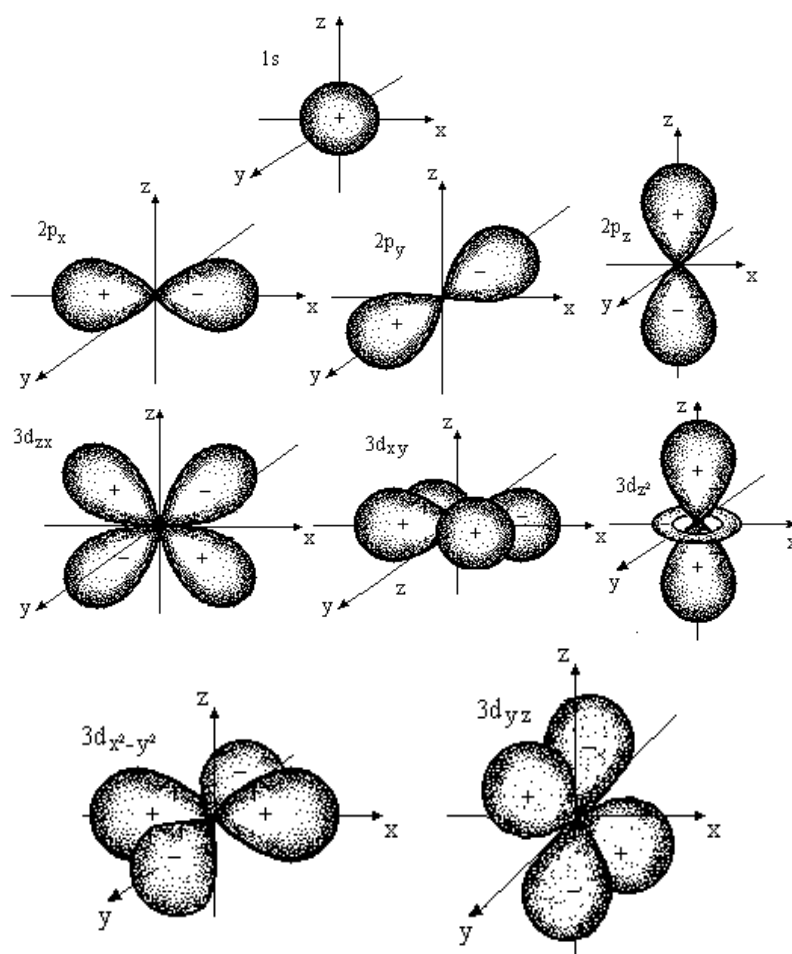


Рис. 2.1. Формы атомных орбиталей

Таким образом, для электронов первого энергетического уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали (s) (рис. 2.1), для второго ($n = 2$) – две (s и p) и т. д., т. е. энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для $n = 1$ возможен только один подуровень с $l = 0$, для $n = 2$ – два с $l = 0$ и $l = 1$ и т. д.

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого $n = 1$ и $l = 0$, обозначают $1s$. $4p$ -состояние означает, что электрон находится на четвертом энергетическом уровне ($n = 4$); форма орбитали соответствует гантели ($l = 1$) и т. д.

Магнитное квантовое число (m) характеризует пространственную ориентацию орбитали и принимает следующие значения:

$$0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l.$$

Для каждого значения l разрешено $(2l + 1)$ значений m . Все орбитали одного подуровня l обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга.

Такие состояния называются **вырожденными**. Таким образом, p -состояние трехкратно вырождено, d – пятикратно и т. д. (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Подуровни и атомные орбитали

l (подуровень)	m (орбиталь)	Число АО с данным значением l	Условное обозначение орбиталей
0 (s)	0	1	□ (s)
1 (p)	+1 0 -1	3	□ □ □ (p)
2 (d)	+2 +1 0 -1 -2	5	□ □ □ □ □ (d)
3 (f)	3 2 1 0 -1 -2 -3	7	□ □ □ □ □ □ □ (f)

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов.

Дополнительное четвертое квантовое число – **спиновое (s)** («spin» – вращение, веретено) – характеризует собственный механический момент движения электрона, которое **условно** представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх \uparrow и вниз \downarrow .

2.2.3. Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

В многоэлектронных атомах характеристики атомных орбиталей мало изменяются, однако состояния с разными l в таком атоме отличаются по энергии: чем больше l , тем больше энергия. Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам:

1. **Принцип наименьшей энергии.** Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей.

Каждой АО отвечает определенная энергия. Если энергия АО одинакова, то такие орбитали называют *вырожденными*. Расстояние между АО в единицах энергии называют *расщеплением* АО (ΔE). Для вырожденных атомных орбиталей $\Delta E = 0$.

В случае одноэлектронного атома (H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺ и т. д.) энергия АО зависит только от главного квантового числа: чем оно больше, тем больше энергия электрона на АО. Совокупность АО с одним и тем же n называется **энергетическим уровнем**. АО с одинаковыми n , l называют **подуровнями**.

2. Порядок следования АО по энергии определяется правилами Клечковского:

1. Энергия электрона в основном определяется значениями главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма ($n + l$) меньше.

Например, можно было бы предположить, что $3d$ -подуровень по энергии ниже, чем $4s$. Однако, согласно правилу Клечковского, энергия $4s$ -состояния меньше, чем $3d$, так как для $4s$ сумма ($n + l$) = $4 + 0 = 4$, а для $3d$ – ($n + l$) = $3 + 2 = 5$ (рис. 2.2).

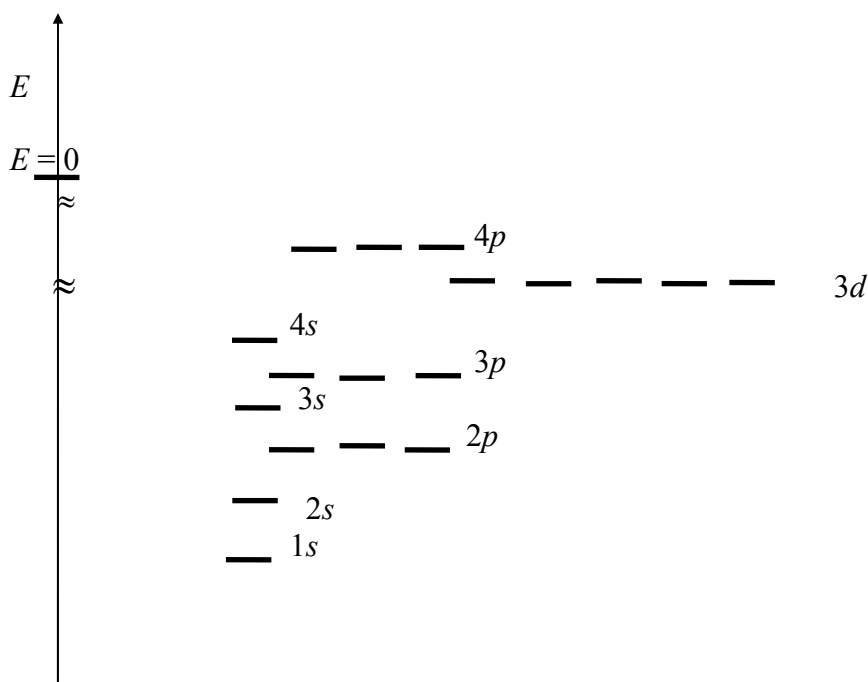
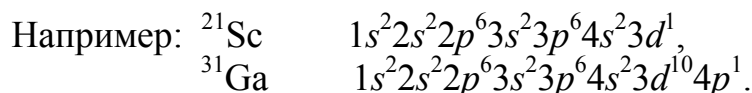


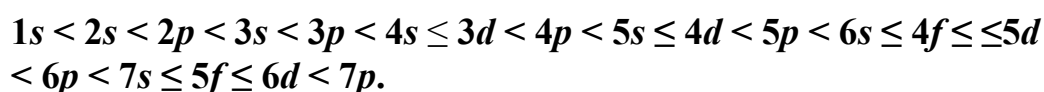
Рис. 2.2. Энергии АО в многоэлектронном атоме

2. В случае если сумма $(n + l)$ для двух подуровней одинакова (например, для $3d$ - и $4p$ -подуровней эта сумма равна пяти), сначала заполняется уровень с меньшим n .

Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности: $4s-3d-4p$.



Таким образом, с учетом правил Клечковского, энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду



(Знаки \leq означают, что энергии АО близки, так что здесь возможны нарушения правил Клечковского).

Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома. Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом нужно пользоваться еще рядом правил.

3. Емкость АО определяется принципом Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только два электрона с противоположными спинами, т. е. для одной АО можно записать два возможных варианта заполнения:



При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип Паули и взаимозависимость между значениями n , l и m определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне (см. табл. 2.4):

- на одной АО – 2 электрона;
- на подуровне l – $2(2l + 1)$ электронов;
- на уровне n – $2n^2$ электронов.

Таблица 2.4

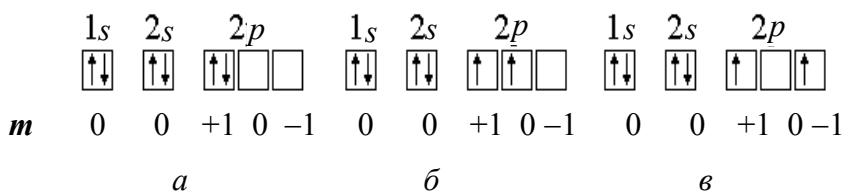
**Распределение электронов
по энергетическим уровням и подуровням**

Энергетич. уровень	Главное кв. число	Энергетич. подуровень	Атомные орбитали	Максимальное число \bar{e}	
				подуровень	уровень
1	1	$s (l=0)$	□	2	2
2	2	$s (l=0)$ $p (l=1)$	□ □ □	6	8
3	3	$s (l=0)$ $p (l=1)$ $d (l=2)$	□ □ □ □ □ □ □ □ □	10	18

4. При заполнении электронами АО одного подуровня соблюдается порядок, определяемый правилами Гунда:

а) в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальна (первое правило). При этом энергия системы минимальна.

Например, рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода. Порядковый номер атома равен шести. Это означает, что в атоме 6 электронов и они расположены на двух квантовых уровнях (атом углерода находится во втором периоде), т. е. $1s^2 2s^2 2p^2$. Графически $2p$ -подуровень можно изобразить тремя способами:



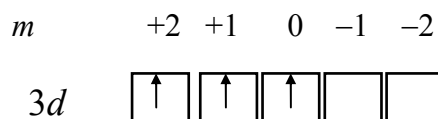
Сумма спинов в варианте *a* равна нулю. В вариантах *b* и *v* сумма спинов равна $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ (два спаренных электрона в сумме всегда дают ноль, поэтому учитываем неспаренные электроны).

б) При выборе между вариантами *b* и *v* руководствуемся вторым правилом Гунда: минимальной энергией обладает состояние с максимальной (по абсолютной величине) суммой магнитных квантовых чисел.

В соответствии с правилом Гунда, таким образом, преимуществом обладает вариант *b* ($|1 + 0| = 1$), так как в варианте *v* $|+1 - 1| = 0$.

Определим, например, электронную формулу элемента ванадия (V). Так как его порядковый номер $Z = 23$, то нужно разместить на подуров-

нях и уровнях (их четыре, так как ванадий находится в четвертом периоде) 23 электрона. Последовательно заполняем: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ (подчеркнуты незаконченные уровни и подуровни). Размещение электронов на $3d$ – АО по правилу Гунда будет



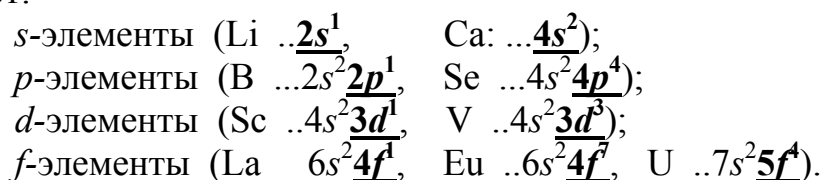
Для селена ($Z = 34$) полная электронная формула Se: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$.

Заполнение этого подуровня по правилу Гунда: $4p$

↓↑	↑	↑
----	---	---

Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются **валентными** (в формулах V, Se – подчеркнуты). Так, например, у V – это электроны четвертого уровня $4s^2$ и незаполненного подуровня $3d^3$; т. е. валентными электронами будут: у V – $4s^2 3d^3$ (5 электронов); для Se – $4s^2 4p^4$ (6 электронов); $3d^{10}$ -подуровень в этом случае заполнен и не является валентным (после заполнения он перемещается по энергии ниже, чем $4s$, так что правильная последовательность **заполненных** подуровней у Se – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$).

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называют:



(В формулах элементов подчеркнут последний заполняемый подуровень).

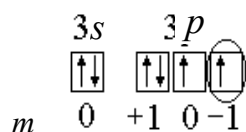
Найденные по описанной выше процедуре формулы валентных электронов называются **каноническими** (найденными по правилам). В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, т. е. правила Гунда иногда нарушаются.

Причины этих процессов рассмотрены ниже.

Пример 1. Записать электронную формулу атома элемента с атомным номером 16. Валентные электроны изобразить графически и один из них охарактеризовать квантовыми числами.

Решение. Атомный номер 16 имеет атом серы. Следовательно, заряд ядра равен 16, в целом атом серы содержит 16 электронов. Электронная формула атома серы записывается $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (подчеркнуты валентные электроны).

Графическая формула валентных электронов

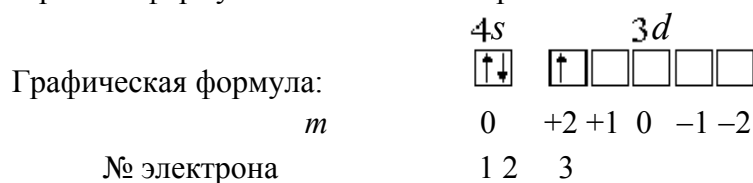


Состояние каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. Электронная формула дает значения главного квантового числа и орбитального квантового числа. Так, для отмеченного электрона состояние $3p$ означает, что $n = 3$ и $l = 1(p)$. Графическая формула дает значение еще двух квантовых чисел – магнитного и спинового. Для отмеченного электрона $m = -1$ и $s = 1/2$.

Пример 2. Охарактеризовать валентные электроны атома скандия четырьмя квантовыми числами.

Решение. Скандий находится в четвертом периоде, т. е. последний квантовый слой – четвертый; в третьей группе, т. е. три валентных электрона.

Электронная формула валентных электронов – $\dots 4s^2 3d^1$.



Значения квантовых чисел валентных электронов Sc

№ \bar{e}	1	2	3
n	4	4	3
l	0	0	2
m	0	0	2
s	$1/2$	$1/2$	$1/2$

2.3. Периодическая система и изменение свойств элементов

2.3.1. Электронное строение атомов

и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Построение периодической системы и ее формы. Периодическая система элементов была установлена в 1869 г. Д. И. Менделеевым на основе химического опыта задолго до разработки электронной теории атома. Он установил закономерность, состоящую в том, что **свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от их атомных масс.**

В отличие от предшественников и современников (И. Деберейнер – 1829 г., Дж. Ньюленус – 1865 г., Л. Мейер – 1869 г. и др.) Д. И. Менделеев руководствовался при построении Периодической системы не одним признаком (например, атомной массой), а их совокупностью: он изменил порядок ряда элементов, основываясь на их химических свой-

ствах. Такой разносторонний подход позволил ему предсказать существование еще не открытых элементов, и эти предсказания очень скоро были подтверждены. Эта предсказательная сила Периодической системы и привела к всемирному признанию авторства Д. И. Менделеева.

Современный периодический закон отличается от установленного Д. И. Менделеевым лишь тем, что свойства элементов и их соединений ставятся в зависимости от **заряда ядра**, а не от атомной массы.

Периодическая система в современном понимании является отражением электронного строения атомов. В ней **период** соответствует постепенному заполнению электронами электронного уровня, характеризуемого главным квантовым числом n (равным номеру периода). Периоды состоят из семейств s -, p -, d -, f -элементов. Периоды располагают в параллельных строках так, чтобы элементы с одинаковым строением (одинаковые l и число электронов внешних подуровней $n_{вэ}$) располагались друг под другом, образуя *группы и подгруппы* (одинаковые $n_{вэ}$ и l). Таким образом, в периодах при увеличении номера элемента Z происходит заполнение электронами подболочек (подуровней) s , p , d , f , а в подгруппах элементы имеют одинаковое электронное строение внешнего уровня и, следовательно, похожие физические и химические свойства. Периодичность изменения свойств состоит в их постепенном изменении в периодах и рядах, резком изменении при переходе к новому периоду и повторению в нем свойств элементов предшествующего периода. Форм периодической системы предложено очень много (порядка 500), однако основными являются две:

1. Короткопериодный вариант (8-клеточный), совпадающий в основных чертах с таблицей, предложенной Д. И. Менделеевым (см. Прил. 1). В этой таблице элементы с одинаковым $n_{вэ}$ расположены в группе; при этом разные типы элементов s , p и d образуют разные подгруппы, f -элементы вынесены в виде двух 14-элементных рядов и считаются принадлежащими одной клетке таблицы каждый: лантан и лантаноиды (III группа, 6-й период) и актиний и актиноиды (III группа, 7-й период). Эта форма весьма популярна из-за своей компактности. Основной ее недостаток состоит в том, что в одной группе оказываются элементы разного типа, иногда с разным числом валентных электронов (VIII и I группы).

2. В промежуточном, полудлиннопериодном варианте (см. Прил. 2), который в настоящее время признается (IUPAC) основным, все элементы располагаются в группах с одинаковым электронным строением, но f -элементы выносятся за пределы основной таблицы в виде двух рядов. Таким образом, в этом случае имеется 18 групп, что считается приемлемым.

Однако в настоящем пособии (и многих других) отдается предпочтение короткопериодному варианту, как вследствие его компактности, так и в силу традиции, ведущей, к тому же, свое начало от первооткрывателя Д. И. Менделеева. Отметим также, что менделеевская традиция, использованная при построении Периодической системы химических свойств элементов, осталась и сейчас, когда известно их электронное строение: именно поэтому s -элементы H ($1s^1$) и He ($1s^2$) часто помещают в седьмую и восьмую группу короткопериодного варианта и в 17-ю и 18-ю соответственно полудлинного.

Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов в виде периодов и групп. Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа n . При этом номер периода совпадает со значением n внешнего энергетического уровня.

В соответствии с числом электронов на внешнем уровне элементы подразделяются на группы. Группы состоят из главных и побочных подгрупп. Отличие элементов главных и побочных подгрупп состоит в том, что в главных подгруппах элементы имеют валентные s - и p -электроны, а в побочных – d - и f -электроны.

Соответственно, элементы, имеющие в качестве валентных электронов только s -электроны, называют **s -элементами** (например, Li – $\dots 2s^1$, Ca – $\dots 4s^2$). Элементы, имеющие в качестве валентных s - и p - электроны, являются **p -элементами** (например, N – $\dots 2s^2 2p^3$, S – $\dots 3s^2 3p^4$). Элементы с валентными s - и d -электронами – **d -элементы** (например, Sc – $\dots 4s^2 3d^1$, Mo – $\dots 5s^2 4d^4$), а с s - и f -электронами – **f -элементы** (Nd – $\dots 6s^2 4f^4$, U – $\dots 7s^2 5f^4$).

От строения электронной оболочки атомов зависят такие свойства, как размер атомов (r), энергия ионизации ($E_{и}$), электроотрицательность (χ), а от этих физических свойств зависят химические свойства: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, устойчивость соединений. Физические характеристики r , $E_{и}$ и χ определяются строением атома, устойчивостью его электронной конфигурации, т. е. энергией связи внешних электронов с ядром. Решение волнового уравнения даёт в этом отношении результаты, которые на качественном уровне можно представить следующим образом.

Устойчивость орбитальных электронных конфигураций. Правила заполнения электронных подуровней Клечковского не являются точными, они нарушаются у некоторых элементов. Например, каноническая электронная формула Cr (хром) – $4s^2 3d^4$, а в действительности – $4s^1 3d^5$.

Эти нарушения объясняются особой устойчивостью некоторых электронных конфигураций. Качественно можно сформулировать следующие закономерности:

1) при заполнении уровня и подуровня устойчивость электронной конфигурации возрастает;

2) особой устойчивостью обладают заполненные (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}) и наполовину заполненные (p^3 , d^5 , f^7) конфигурации.

И наоборот, электронные конфигурации, близкие к наиболее устойчивым, весьма неустойчивы и стремятся перейти в устойчивые за счет соседних подуровней. Так, в случае Cr ($4s^2 3d^4$) неустойчивая $3d^4$ конфигурация переходит в устойчивую $3d^5$ за счет соседней $4s^2$, переходящей в $4s^1$ (очевидно затрата энергии на удаление электрона с $4s$ -АО меньше выигрыша в энергии при заполнении $3d^4$ -АО до $3d^5$).

Такие отклонения имеют место во многих случаях:

для d -элементов: Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au;

для f -элементов: La, Gd, Ac, Th, Pa, U, Cm.

Причем нарушение последовательности заполнения АО у актиноидов связано также со сближением $6d$ - и $5f$ -подуровней, так что «легкие» актиноиды от Ac до Pu по своим свойствам похожи на d -элементы.

2.3.2. Изменение свойств элементов в Периодической системе

Орбитальные конфигурации и первые энергии ионизации атомов. Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется энергией ионизации (I):



Отрыву первого электрона соответствует первая энергия ионизации I_1 , второго – вторая I_2 и т. д. Энергию ионизации выражают либо в кДж/моль, либо в электронвольтах (эВ).

Последовательная ионизация атома должна происходить в порядке, обратном заполнению электронами атомных орбиталей. (Однако и здесь имеют место некоторые нарушения порядка: для d - и f -элементов первыми отрываются ns электроны, а затем – $(n - 1)d$ или $(n - 2)f$; это связано с тем, что в ионах, по сравнению с атомами, порядок энергий АО нарушается (см. рис. 2.3).

Общая закономерность последовательных потенциалов ионизации – это их быстрое возрастание с увеличением кратности ионизации. Рассмотрим, например, атом Sc: $\dots 3p^6 4s^2 3d^1$. Последовательные потенциалы ионизации от I_1 до I_5 : 6,56; 12,8; 24,75; 74,5; 93,9 эВ (обычно измеряется в эВ; один эВ – это энергия, которую приобретает электрон в поле с разностью потенциалов 1В; эта энергия численно равна разности по-

тенциалов, которую нужно приложить к атому, чтобы оторвать электрон: $1 \text{ эВ} = 96,49 \text{ кДж/моль}$).

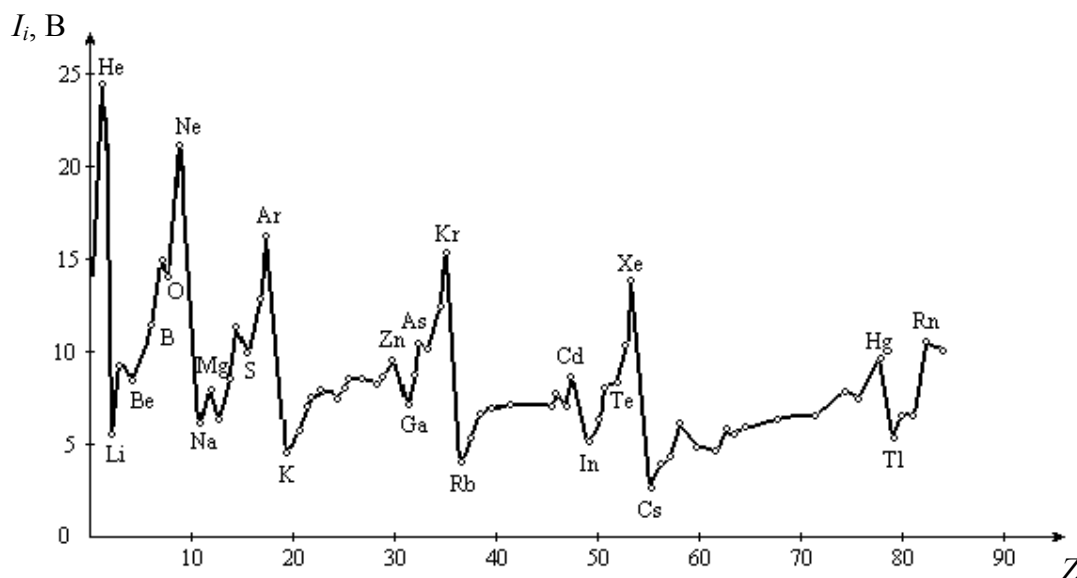


Рис. 2.3. Зависимость энергии ионизации атома от порядкового номера элемента

Видно, что I_n быстро растет с увеличением кратности ионизации, что связано с возрастанием электростатического взаимодействия между отрываемым электроном и все увеличивающимся зарядом ядра. Кроме того, можно отметить более резкое возрастание I_n при отрыве электрона с нового квантового слоя (I_1 , I_2 соответствует отрыву электрона с $4s$ -АО, I_3 – с $3d$ -АО, а I_4 и I_5 – от $3p^6$ - и $3p^5$ -конфигураций); причем видно, что наибольший скачок I_n приходится на отрыв первого электрона нового слоя. Вообще, резкое возрастание I_n всегда приходится на начало нового уровня, а наименьшими I_n обладают валентные электроны. Сравним между собой первые энергии ионизации элементов $I_1(\text{Э})$. Из рис. 2.3 видно, что I_1 изменяется в зависимости от номера элемента (Z) периодически. При этом максимумы приходятся на устойчивые электронные конфигурации: s^2 , p^3 , p^6 , d^{10} ..., а минимумы – на неустойчивые: s^1 , p^1 , p^4 .

Сродство к электрону и электроотрицательность. Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, называется *сродством к электрону* ($E_{\text{ср}}$), кДж/моль или эВ:

$$\text{Э}^0 + \bar{e} = \text{Э}^- + E_{\text{ср}}.$$

Величина $E_{\text{ср}}$, очевидно, равна по величине и обратна по знаку энергии ионизации отрицательно заряженного атома; величины $E_{\text{ср}}$

меньше, чем I_1 , так как кулоновское взаимодействие между \mathcal{E}^0 и \bar{e} меньше, чем между \mathcal{E}^+ и \bar{e} . Однако характер изменения $E_{\text{ср}} = f(Z)$ такой же, как у I_1 , с учетом сдвига по шкале Z на одну единицу (так как у \mathcal{E}^- на один электрон больше, чем у \mathcal{E}^0 , то одинаковой с \mathcal{E}^- электронная конфигурация будет у элемента \mathcal{E}^0 с большим на одну единицу порядковым номером). В табл. 2.5 приведены величины $E_{\text{ср}}$ для ряда элементов (сродство к электрону известно не для всех атомов). Видно, что $E_{\text{ср}}$ также изменяется периодически; при этом видно влияние устойчивых электронных конфигураций.

Таблица 2.5

Сродство к электрону атомов некоторых элементов

Атом	E , эВ	Атом	E , эВ	Атом	E , эВ	Атом	E , эВ
H	0,754	C	1,270	Na	0,34	S	2,077
He	-0,220	N	-0,210	Mg	-0,22	Cl	3,614
Li	0,590	O	1,467	Al	0,50	Br	3,370
Be	0,380	F	3,488	Si	1,84	I	3,080
B	0,300	Ne	-0,220	P	0,80	Se	2,020

Интересной и важной для химии величиной является сумма $(I_1 + E_{\text{ср}})$. Так как $\mathcal{E}^- + I_1 + E_{\text{ср}} = \mathcal{E}^+ + 2\bar{e}$, то $\frac{I_1 + E_{\text{ср}}}{2} = \chi$, где χ – электроотрицательность. Согласно Полингу, «электроотрицательность есть способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи». Очевидно, у инертных газов электроотрицательность отсутствует, так как внешний уровень в их атомах завершен и устойчив. Электроотрицательность возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов каждой главной подгруппы ПС (см. рис. 2.4).

Электроотрицательность – энергия, удерживающая электроны (свои и чужие) у атома \mathcal{E} (элемента) в расчете на 1 электрон. Эта величина определяет, в частности, полярность химических связей: она тем больше, чем больше разность электроотрицательностей соединяющихся атомов. Причем чем больше электроотрицательность атома, тем больший на нем отрицательный заряд, так как он с большей энергией притягивает к себе электроны. Наибольшими значениями χ обладают галогены (самой большой электроотрицательностью характеризуется **фтор**), а наименьшими – щелочные металлы (Fr – наиболее электроположительный).

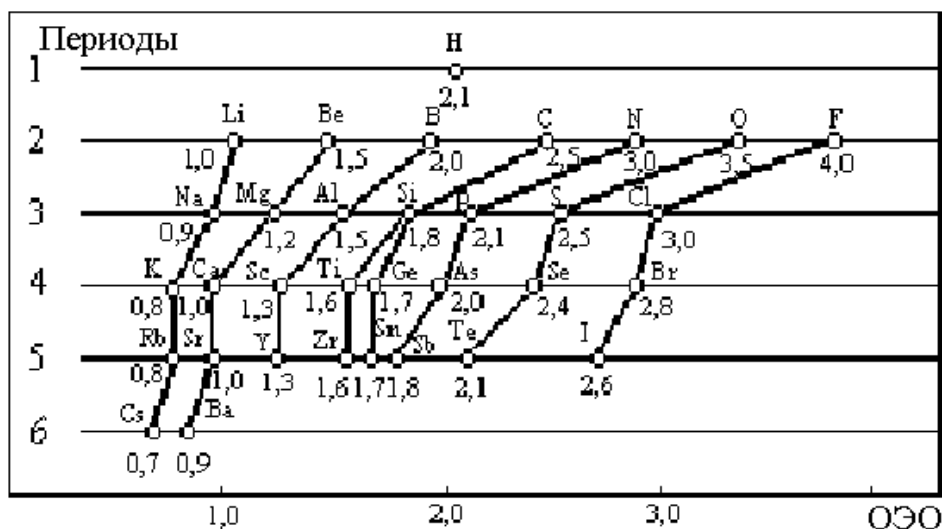


Рис. 2.4. Электроотрицательность элементов (по Полингу)

Обычно χ измеряют не в эВ или Дж, а в условных относительных единицах. Кроме того, χ определяют не только по I_1 и $E_{ср}$, но и по термодинамическим данным. Поэтому существует около 20 шкал электроотрицательностей. В наиболее употребительной из них (шкала Полинга) χ (F) принята равной 4,0, а χ (Li) = 1. Следует, однако, отметить, что элементу часто нельзя приписать одно значение χ , так как оно должно зависеть от валентного состояния атома в соединении. Несмотря на это, электроотрицательность полезна и широко применяется для качественного объяснения химической связи.

Атомные и ионные радиусы. Размер атомов и ионов не может быть определен точно, так как электронная плотность на их периферии убывает экспоненциально. Поэтому используются так называемые **эффективные радиусы**, т. е. условные величины, определяемые в соответствии с каким-либо принципом или условием. Так, например, в качестве **орбитальных радиусов** атомов принимают расстояние от ядра до последнего максимума электронной плотности.

Размеры ионов (**ионные радиусы**) находят делением в определенной пропорции расстояния между ионами в ионных соединениях. В зависимости от способа определения имеется несколько систем ионных радиусов. Однако закономерности в изменении радиусов атомов и ионов не зависят от способов их определения. Основные из них следующие:

1. Радиус положительного иона меньше радиуса атома и уменьшается с увеличением положительного заряда иона. Это объясняется тем, что при образовании положительно заряженного иона происходит удаление электронов внешней оболочки. Обратная ситуация существует для отрицательных ионов: чем больше отрицательный заряд, тем боль-

ше радиус. Например, атомный радиус хлора равен 0,099 нм, для иона хлора он составляет 0,181 нм, а для Cl^{+5} – 0,034 нм.

2. Радиусы атомов и ионов одинакового заряда уменьшаются при заполнении рядов элементов одного типа (s , p , d и f)¹.

Это объясняется тем, что при увеличении заряда ядра в пределах одного (s , p , d , f) ряда элементов увеличивается притяжение ими электронов. В то же время электроны одной подоболочки не экранируют друг друга от ядра. Этот эффект можно называть s -, p -, d -, f -сжатием соответственно. Однако практически применяют только последний термин в связи с тем, что он проявляется в побочных подгруппах элементов и является одним из главных факторов различия свойств в рядах f -элементов.

3. При одинаковом строении внешней валентной оболочки радиусы атомов (или ионов одинакового заряда) тем больше, чем больше электронных слоев. Эта закономерность хорошо выполняется для элементов главных подгрупп (s -, p -элементов) (рис. 2.5).

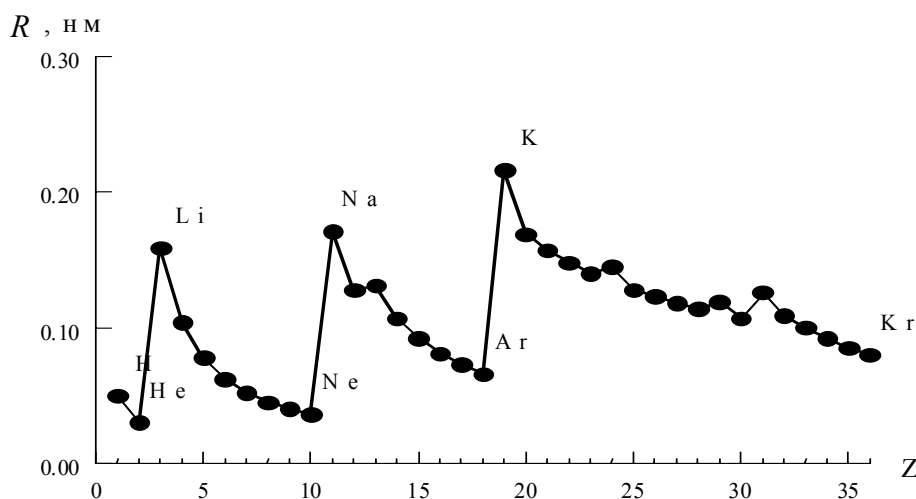


Рис. 2.5. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

¹ Большое значение для размеров атома и ионов имеют **эффекты экранирования и проникновения**. Имеется в виду, что внешние электроны экранируются от ядра внутренними. При этом **эффективный** (т. е. действующий) заряд ядра уменьшается на единицу действием каждого электрона внутренних оболочек. Электроны валентных подоболочек более слабо экранируют друг друга от ядра. Таким образом, элементы одного периода имеют все более возрастающие эффективные заряды ядер, действующие на валентные электроны. Например, для Li эффективный заряд ядра равен +1 (два внутренних $1s^2$ -электрона уменьшают заряд ядра от +3 до +1), для Be – +2, для B – +3, для C – +4, для N – +5, для O – +6, для F – +7 и для Ne – +8. Этим объясняется рост потенциала ионизации и уменьшение радиуса атома в периоде. В то же время s -электроны сильнее проникают к ядру, чем p -электроны, а d и f – еще меньше, чем p . Поэтому устойчивость подуровней уменьшается в ряду $s \rightarrow p \rightarrow d \rightarrow f$.

Однако для побочных подгрупп d -элементов радиус возрастает от элемента первого переходного ряда (от Sc до Zn) ко второму (Y...Cd), а элемент третьего переходного ряда (Lu...Hf) имеет размер, почти равный размеру элемента второго ряда. Это объясняется эффектом f -сжатия: между вторым и третьим рядами происходит заполнение $4f$ -подуровня третьего снаружи слоя, который слабо экранирует внешние $6s^2$ -электроны от ядра, в то время как заряды ядер элементов третьего ряда намного больше, чем второго, и потому электроны сильно притягиваются к ядру.

На фоне общего уменьшения радиусов внутри каждого периода и ряда атомов имеются отклонения, связанные с существованием устойчивых ($s^2, p^3, p^6, d^5, d^{10}, f^7, f^{14}$) и неустойчивых ($s^1, p^1, p^4, d^1, d^4, d^6, d^9$) конфигураций. Например, орбитальный радиус Al ($3s^2 3p^1$) больше, чем у Mg ($3s^2 3p^0$); у Cr ($4s^1 3d^5$) больше, чем у V ($4s^2 3d^3$), и т. д. (см. рис. 2.5).

Пример 3. Учитывая положение в Периодической системе, дать общую характеристику и указать химические свойства фосфора.

Решение. Фосфор находится в третьем периоде, V группе, порядковый номер 15, молекулярная масса – 31. Ядро атома состоит из 15 протонов и $31 - 15 = 16$ нейтронов. 15 электронов расположены на трех энергетических уровнях (третий период), валентных электронов – 5 (V группа). Фосфор – элемент главной подгруппы, значит, все валентные электроны расположены на внешнем (третьем) уровне. Полная электронная формула – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Электронная формула валентных электронов – $\dots 3s^2 3p^3$. До начала заполнения следующего уровня (в соответствии с порядком заполнения – это $4s$) остается 3 электрона: $3s^2 3p^3 + 3\bar{e} \rightarrow 3s^2 3p^6$; ближайшая устойчивая конфигурация при ионизации атома также отстоит на 3 электрона: $3s^2 3p^3 - 3\bar{e} \rightarrow 3s^2 3p^0$. Следовательно, фосфор может быть и окислителем, и восстановителем. Наличие пяти электронов в наружном слое атома указывает, что это неметалл. Высшая положительная степень окисления равна пяти. Формула высшего оксида – P_2O_5 .

Пример 4. Вывести формулу валентных электронов и графическую электронную формулу элемента, расположенного в четвертом периоде, пятой группе, побочной подгруппе. Какой это элемент?

Решение. Элемент расположен в четвертом периоде, следовательно, электроны распределены по четырём квантовым уровням ($n = 4$). В атоме данного элемента имеется 5 валентных электронов (пятая группа). Валентные электроны заполняют внешний и предвнешний квантовый уровень (так как побочная подгруппа). Таким образом, электронная формула валентных электронов – $4s^2 3d^3$; графическая формула

$$\begin{array}{c} 4s \quad 3d \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\uparrow\uparrow \end{array} . \text{ Элемент – ванадий (} d\text{-элемент).}$$

Пример 5. Исходя из положения металла в Периодической системе, объясните, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: $Mg(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$; $Cd(OH)_2$ или $Sr(OH)_2$?

Решение. Ba и Mg являются элементами одной группы и имеют схожее электронное строение: $Ba \dots 6s^2$, $Mg \dots 3s^2$. Различие в том, что валентные электроны Mg

расположены на третьем квантовом уровне, а Ва – на шестом. Поэтому у Ва сильнее выражены металлические свойства, чем у Mg (энергия ионизации уменьшается сверху вниз, атомный радиус увеличивается от Mg к Ва, связь электронов с ядром ослабевает, атом Ва легче отдает электроны, металлические свойства усиливаются). Следовательно, Ва(OH)₂ – более сильное основание, чем Mg(OH)₂.

Cd и Sr являются элементами одного периода (пятого) и одной группы (II). Но Cd – элемент побочной подгруппы, а Sr – главной. Электронная формула атомов – $^{38}\text{Sr} \dots 4s^2 4p^6 5s^2$ и $^{48}\text{Cd} \dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$. Общим у этих элементов является наличие на внешнем уровне двух электронов. Но у Sr перед ними находится восьмиелектронная оболочка, а у Cd – восемнадцатиелектронная. Атомный радиус Sr больше, чем у Cd, а следовательно, энергия ионизации меньше, т. е. атом Sr легче отдает два электрона, чем атом Cd, металлические свойства у Sr выражены сильнее. Таким образом, Sr(OH)₂ – более сильное основание, чем Cd(OH)₂.

Раздел 3

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

По мере изучения свойств веществ возникала необходимость их объяснения и описания. Прежде всего требовал объяснения сам факт образования молекул и структурных единиц (СЕ) из атомов, т. е. природа и величина энергии притяжения атомов в веществах – **энергия химической связи**.

Было установлено также особое свойство химической связи, которое можно определить как **насыщаемость**: атом в молекуле или СЕ обладает определенной **валентностью** и он может иметь небольшое число валентностей. Для свойств молекул и СЕ важно не только число тех или иных атомов в них, но и порядок расположения (теория строения А. М. Бутлерова), расстояние между атомами и геометрия молекул и СЕ (**стереохимия** – Вант-Гофф и Ле Бель).

Наконец, вещества обладают определенными оптическими (цвет, спектры), электрическими (дипольный момент, заряды на атомах) и магнитными свойствами, которые должны быть объяснены с точки зрения их строения.

Представления о природе сил притяжения между атомами следовали за великими открытиями в физике: открытие закона всемирного тяготения – теория гравитационного взаимодействия атомов (Бергман и Бертолле); открытие электрических явлений – электрохимическая теория (Берцелиус); открытие электронов привело к развитию так называемых электронных теорий химических связей (Морозов, Коссель, Льюис, Писаржевский, Михайленко, Гейтлер и Лондон, Малликен и Хунд и др.).

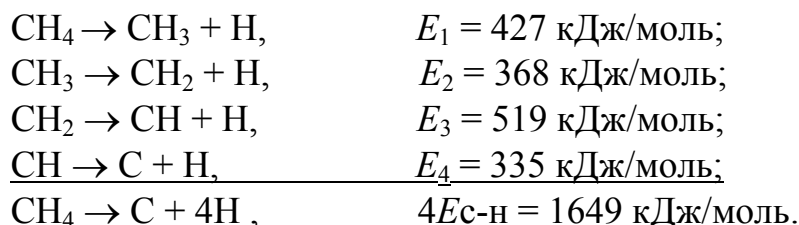
Современная теория строения химических связей основана на квантово-механических представлениях о движении электронов в атомах, молекулах и других СЕ веществ; в ней доказано, что притяжение между атомами можно представить как электростатическое взаимодействие электронных облаков и положительно заряженных ядер.

3.1. Основные характеристики химической связи

Химическая связь – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ. **Энергия** химической связи может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например:



В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой, например в молекуле метана:



Однако их сумма равна энергии одновременного разрыва всех связей. Средняя энергия этих четырех связей, $E_{\text{C-H}} = 1649/4 \approx 412$ кДж, заметно отличается от каждой из четырех. С другой стороны, существует приближенная закономерность: **химические связи между одними и теми же атомами в разных молекулах примерно одинаковы**, если атомы находятся в одинаковых валентных состояниях. Под валентным состоянием атома понимают количество и вид (см. ниже) химических связей, образуемых им в рассматриваемом соединении. Именно поэтому отличаются энергии последовательного разрыва связей в метане.

В табл. 3.1 приведены средние значения энергий химических связей, которые примерно одинаковы для различных соединений.

Можно подметить также и другие закономерности. Например, энергии химических связей между одними и теми же двумя атомами могут различаться примерно в 2 и 3 раза. Это привело к введению представлений об ординарных (одиночных), двойных и тройных связях ($E_{\text{C-C}} \approx 350$, $E_{\text{C=C}} \approx 600$, $E_{\text{C}\equiv\text{C}} \approx 820$ кДж/моль). Эта характеристика носит название **кратность связи**.

Было показано также, что в рядах однотипных соединений энергия связи изменяется закономерно: $E_{\text{H-F}} > E_{\text{H-Cl}} > E_{\text{H-Br}} > E_{\text{H-I}}$.

Однако в другом ряду энергия связи изменяется нерегулярно: $E_{\text{F-F}} < E_{\text{Cl-Cl}} > E_{\text{Br-Br}} > E_{\text{I-I}}$, что требует объяснения с позиции строения молекул.

Длина связи. В отличие от размера атома, длину можно определить точно: она равна расстоянию между центрами соседних атомов в молекуле. Длины связей имеют тот же порядок величины (≈ 100 пм), что и диаметры атомов, – это тривиальное заключение, так как условные (эффективные) радиусы атомов находят делением межъядерных расстояний на две части, т. е. длину связи можно приближенно определять путем сложения соответствующих радиусов атомов или ионов:

$$d_{\text{A-B}} \approx r_{\text{A}} + r_{\text{B}} \approx (d_{\text{A-A}} + d_{\text{B-B}}) / 2. \quad (3.1)$$

Длины связей зависят от валентного состояния атомов, т. е., например, от кратности связи: $d_{C-C} \approx 154$ пм, $d_{C=C} \approx 134$ пм и $d_{C \equiv C} \approx 120$ пм.

Сравнение длин связей с их энергиями показывает, что между ними существует обратная зависимость: **чем больше длина, тем меньше энергия связи** (табл. 3.1). Имеет место также закономерное изменение длин однопольных связей в зависимости от положения элементов в Периодической системе, что обусловлено аналогичными изменениями размеров атомов и ионов.

Таблица 3.1

Средние энергии ($E_{св}$) и длины ($d_{св}$) некоторых химических связей

Связь	$E_{св}$, кДж/моль	$d_{св}$, нм	Связь	$E_{св}$, кДж/моль	$d_{св}$, нм
H – F	536	0,092	C – C	348	0,154
H – Cl	432	0,128	O = O	495	0,121
H – Br	360	0,142	H – H	436	0,074
H – I	299	0,162	C \equiv O	1040	0,113

Валентные углы – углы между связями, образуемыми одним атомом в молекуле или СЕ. Они зависят от природы атомов (их электронного строения) и характера химической связи (ковалентные, ионные, водородные, металлические, ординарные, кратные). Валентные углы определяют в настоящее время весьма точно теми же методами, что длины связей. Например, показано, что молекулы состава AB_2 могут быть линейными (CO_2) или угловыми (H_2O); AB_3 – треугольными (BF_3) и пирамидальными (NH_3); AB_4 – тетраэдрическими (CH_4), или квадратными ($PtCl_4$)⁻, или пирамидальными ($SbCl_4$)⁻; AB_5 – тригонально-бипирамидальными (PCl_5) или тетрагонально-пирамидальными (BrF_5); AB_6 – октаэдрическими (AlF_6)³⁻ и т. д.

Валентные углы закономерно изменяются с увеличением порядкового номера в Периодической таблице. Например, угол Н-Э-Н для H_2O , H_2S , H_2Se уменьшается (104,5; 92 и 90° соответственно).

Энергии, длины и углы связей несут важную информацию о природе химической связи. Зависимость между электронным строением молекул и этими характеристиками рассмотрена далее.

3.1.1. Спектры молекул

Огромное значение для определения размеров, геометрии и электронного строения молекул и конденсированных веществ имеют их спектры. Они обычно представляют собой зависимость интенсивности (I) поглощения или излучения веществом энергии (в виде фотонов,

электронов или ионов) от энергии внешнего воздействия на вещество. При этом I измеряется обычно количеством квантов в единицу времени с единицы поверхности или объема, а энергетическая шкала – в единицах энергии, частоты или длины волны.

В науке в настоящее время существует огромное количество спектральных методов исследования веществ, которые сильно отличаются видами воздействия (радиоволны, инфракрасный, видимый или ультрафиолетовый свет, рентгеновские и γ -лучи, пучки элементарных частиц – электронов, позитронов, протонов, нейтронов...), видами регистрируемых явлений, связанных с элементами строения вещества.

Методами электронной спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области спектра регистрируют и изучают переходы валентных электронов из одних электронных состояний в другие (это соответствует переходам между валентными атомными орбиталями). Переходам соответствуют линии E_1 , E_2 и E_3 , показанные на рис. 3.1.

Методами инфракрасной колебательной спектроскопии изучают колебания атомов в молекулах и конденсированных веществах. Исследования показали, что эти колебания, как и электронные переходы, квантованы. Энергии переходов для одной связи закономерно изменяются (см. $\Delta E_{\text{кол}}$ на рис. 3.1).

Измерение и изучение этих переходов, а также спектров вращения молекул дает возможность определять энергию связей, размеры и форму молекул.

3.1.2. Магнитные свойства

Как известно из курса физики, все вещества взаимодействуют с магнитным полем. Существует два основных типа взаимодействия вещества с магнитным полем.

1. Парамагнитное взаимодействие – атомы и молекулы вещества имеют неспаренные электроны, вещество намагничивается в магнитном поле и втягивается между полюсами магнита.

2. Диамагнитное взаимодействие – к этого типа веществам относятся все атомы (Li, B, N, F и т. д.), а также молекулы (NO , NO_2 , CO^+ , N_2^+ , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) с нечетным числом электронов. Некоторые молекулы и вещества, имеющие четное число электронов, также парамагнитны (O_2 , F_2^{2+} , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и т. д.) Очевидно, что эти факты связаны с электронным строением соответствующих веществ.

Другие типы взаимодействия – ферромагнитное и антиферромагнитное – являются результатом взаимодействия элементарных магнитов (неспаренных электронов) соседних атомов и молекул в веществе и в данном курсе рассматриваться не будут.

3.2. Современные теории химических связей

3.2.1. Общие принципы квантово-механических теорий

Молекула отличается от атома тем, что имеет не одно, а несколько ядер, которые удерживаются на определенных расстояниях друг от друга (другими словами, образуют химические связи) посредством взаимодействия электронов и ядер. Следовательно, построение квантово-механической теории химической связи состоит в том, чтобы найти многоцентровые волновые функции $\Psi_{\text{мол}}$, описывающие движение электронов в молекуле; эти функции пригодны для вычисления энергии связей, их длин, углов, спектров, электрических и магнитных свойств.

Математически точно (аналитически) можно рассчитать лишь поведение системы из трех частиц, каковой в химии является ион H_2^+ . В других случаях используют приближенные методы.

Применяют два подхода к анализу химических связей. В методе валентных связей (ВС) вначале рассматриваются взаимодействия только между парами атомов. Химические связи в молекуле представляются как совокупность локализованных связей. Поэтому этот метод называют еще *методом локализованных связей*.

В методе молекулярных орбиталей (МО) рассматривается распределение электронной плотности между всеми ядрами, а молекулярные орбитали охватывают все ядра, т. е. в методе МО связи изначально дelokализованы.

Основные виды связей. В зависимости от перераспределения электронной плотности между атомами в молекуле различают три основных типа химической связи: **ковалентную** (наиболее универсальный тип связи), **ионную** и **металлическую**.

3.2.2. Ковалентная связь. Теория валентных связей

Общие понятия. Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется **ковалентной**.

Химическая связь возникает при взаимодействии атомов, при этом происходит понижение энергии системы. Возьмем простейший пример – образование молекулы водорода из атомов (см. рис. 3.1).

По мере сближения атомов их электроны начинают притягиваться не только ядром своего атома, но и ядром другого атома. Атомные орбитали начинают перекрываться, и появляется вероятность одновременного появления обоих электронов в области перекрывания. Здесь вступает в действие принцип Паули: если спины электронов параллель-

ны, то они стремятся разойтись; между ядрами возникает дополнительное отталкивание и химическая связь не образуется (кривая 1).

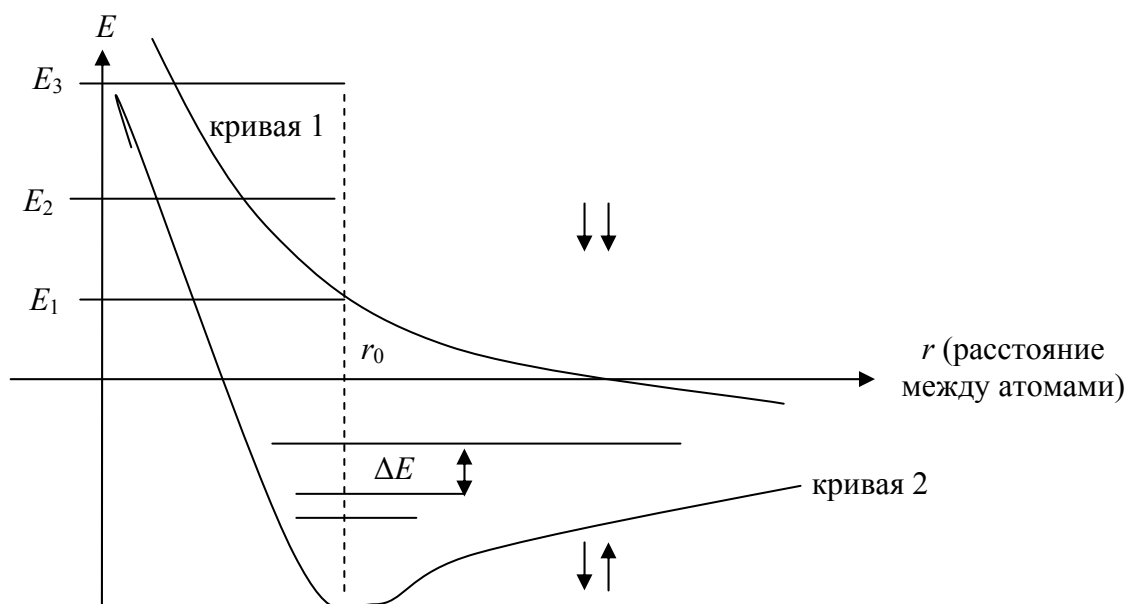


Рис. 3.1. Кривые потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от межъядерного расстояния

Если же спины электронов двух атомов антипараллельны, то принцип Паули не препятствует их совместному пребыванию в межъядерной зоне в области притяжения. Кривая 2 описывает понижение энергии, и в этом случае химическая связь образуется. Система из двух атомов водорода имеет минимальную энергию при некотором расстоянии r_0 между атомами. При дальнейшем сближении атомов энергия системы снова возрастает за счет увеличения сил отталкивания между ядрами.

Другое объяснение, с помощью волновых функций, базирующееся на описании движения электронов, как и в случае атомов, состоит в том, что при сближении атомов их волновые функции перекрываются. При этом возможно либо увеличение, либо уменьшение электронной плотности (интенсивности электронной волны) – явление аналогично интерференции обычных волн. Увеличение электронной плотности происходит при совпадении знаков волновых функций и при противоположных спинах электронов.

Валентность, промотирование и схемы ВС. Из расчетов в методе ВС следует, что химическая связь образуется за счет спаривания электронов двух атомов. Таким образом, можно сделать вывод, что **валентность** атома, по крайней мере частично, определяется числом неспаренных электронов. Например,

у атома Н такой электрон один ($1s^1$)
и валентность Н равна единице;



у атома He электронов два ($1s^2$),
они спарены и валентность гелия равна нулю;



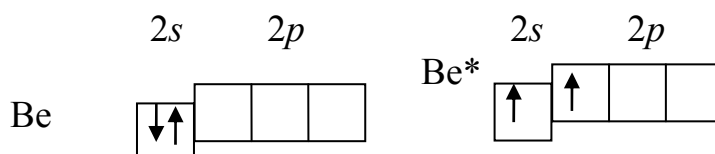
у атома лития (Li) три электрона ($1s^2 2s^1$),



два из них спарены на внутренней оболочке и лишь один неспаренный на валентной оболочке; следовательно, валентность лития равна единице. Приведенные выше соображения соответствуют обычной химической практике: Н и Li одновалентны, а He не образует химических соединений.

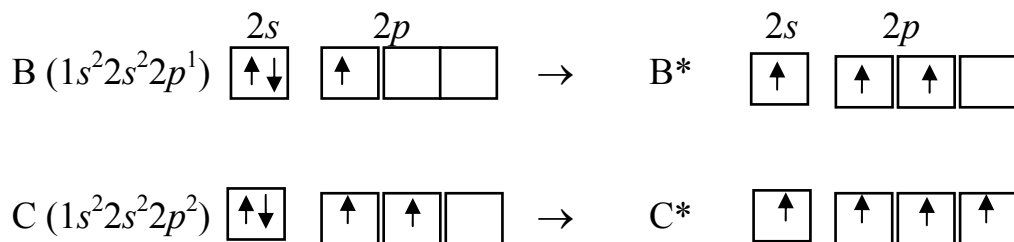
В ряде случаев число неспаренных электронов может увеличиться в результате возбуждения атома, вызывающего распад двухэлектронных облаков на одноэлектронные. Например, атом бериллия в основном состоянии не имеет неспаренных электронов. Все электроны спарены, валентность равна 0. Однако общеизвестна двухвалентность бериллия.

Для объяснения этого в методе ВС вводят представление о **промотировании** (возбуждении) электронов валентной оболочки: электрон с $2s$ -АО переходит на пустую $2p$ -АО. Таким образом, вступая в химическое соединение, атом бериллия переходит в возбужденное состояние (Be^*):



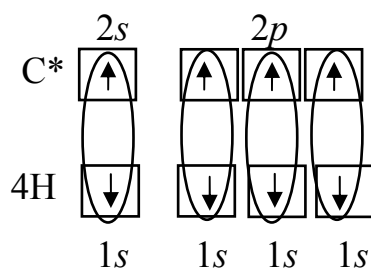
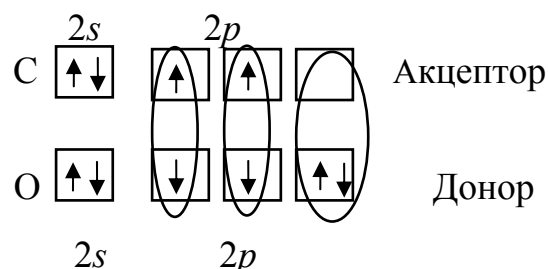
Энергия возбуждения Be из состояния $2s^2$ в состояние $2s^1 2p^1$ составляет 259 кДж/моль, а при образовании одной химической связи происходит выделение энергии от 160 до 400 кДж. Таким образом, хотя на возбуждение атома бериллия затрачивается энергия, при образовании двух химических связей может выделиться энергии гораздо больше, чем затрачивается. В результате система понижает свою энергию, т. е. она становится устойчивее.

Также объясняется трехвалентность бора и четырехвалентность углерода:



Возбуждение атомов азота, кислорода и фтора в пределах второго квантового уровня не может привести к увеличению числа неспаренных электронов ($\text{N} - 2s^2 2p^3$; $\text{O} - 2s^2 2p^4$; $\text{F} - 2s^2 2p^5$ – все орбитали заняты). Возбуждение электронов в этих атомах, связанное с их перемещением на следующий, третий, квантовый уровень, требует значительно большей энергии, чем та, которая выделяется при образовании дополнительных связей. Поэтому, например, соединения четырехвалентного кислорода должны быть крайне неустойчивы.

Образование химических связей в методе ВС изображают с помощью схем ВС. Например, для молекулы CH_4 и CO (рис. 3.2 и 3.3):


 Рис. 3.2. Схема ВС для молекулы CH_4

 Рис. 3.3. Схема ВС для молекулы CO

Приведённым схемам ВС соответствуют структурные формулы (СФ) (рис. 3.4), на которых связывающие электронные пары изображают чёрточками (валентная черта), а несвязывающие электроны – точками. Кроме того, на СФ могут быть указаны обозначения элементов геометрии молекулы и/или связей.


 Рис. 3.4. Структурные формулы для молекул CH_4 и CO

Рассмотренный в случае молекулы CH_4 механизм образования ковалентной связи (см. рис. 3.2) называют **обменным**.

Донорно-акцепторное взаимодействие. Рассмотрим далее схему ВС молекулы CO (см. рис. 3.3). Если учитывать только спаривание электронов атомов C и O , то образуется две связи ($\text{C}=\text{O}$), однако энергия связи в этой молекуле превышает обычные значения энергии двух связей, и она даже больше, чем в молекуле N_2 , в которой тройная связь. Для объяснения этого факта в методе ВС вводится представление о **донорно-акцепторной связи**. В случае молекулы CO она образуется за счет электронной пары валентной оболочки атома кислорода и пустой АО атома углерода. Атом кислорода при этом называют **донором**, а углерода – **акцептором** электронной пары.

Основные свойства ковалентной связи – насыщенность и направленность.

Насыщаемость и максимальная ковалентность. Из рассмотренных выше механизмов образования связи следует, что с точки зрения метода ВС максимально возможное число ковалентных связей (максимальная ковалентность) определяется не только числом валентных электронов, но и общим числом валентных орбиталей. Так, для элементов первого периода максимальная ковалентность равна единице, для второго периода – четырем, так как валентными являются 4 АО – одна $2s$ - и три $2p$ -АО. Элементы третьего периода имеют 9 валентных АО – одну $3s$, три $3p$ и пять $3d$, и эта максимальная ковалентность практически не реализуется уже по другим причинам (слишком высока энергия возбуждения нескольких электронов на $3d$ -орбитали; стереохимические, т. е. связанные с геометрией молекул, затруднения).

Ограничение числа химических связей атома, вызванное ограниченным числом валентных электронов и орбиталей, называют **насыщаемостью** ковалентной химической связи. Это свойство, наблюдаемое экспериментально и определяющее стехиометрию молекул (H_2 , HCl – существуют, а H_3 , H_2Cl – нет), было получено и при квантово-механических расчетах.

Так, Гейтлер и Лондон при расчете системы $\text{H}_2 + \text{H}$ не обнаружили волновых функций, связывающих все 3 атома.

Направленность химической связи и углы между связями, гибридизация. Направленность химической связи определяется направленностью в пространстве всех АО с $l > 0$. Так как лепестки p -орбиталей расположены под углом 180° , а сами p_x -, p_y - и p_z -АО расположены под углами 90° , то следует ожидать, что такие углы будут и в молекулах. Аналогично дело обстоит с d -орбиталями: лепестки образуют угол 90° , а между различными d -АО могут быть углы 180° , 90° и 45° . Однако на

практике множество молекул имеют другие углы между связями: в H_2O – $104,5^\circ$, в NH_3 – 107° , в CH_4 – $109,28^\circ$ и т. д.

Для объяснения углов между связями введено представление о **гибридизации** атомных орбиталей, т. е. о перемешивании орбиталей с различными орбитальными квантовыми числами с получением гибридных (смешанных) АО. Рассмотрим, например, молекулу BeCl_2 методом ВС (рис. 3.5).

Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет два валентных электрона – на $2s$ - и на $2p$ -АО. При этом форма молекулы неопределена, так как одна из связей ($2s - 3p$) ненаправленна (s -АО шарообразна, имеет одинаковую электронную плотность по всем направлениям). Однако экспериментально доказано, что дипольный момент молекулы равен нулю; так как дипольные моменты каждой из связей больше нуля, то это говорит о том, что молекула линейна, связи $\text{Be}-\text{Cl}$ расположены под углом 180° .

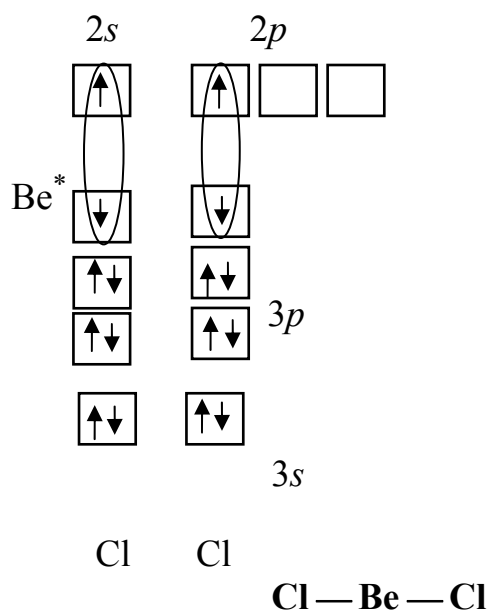
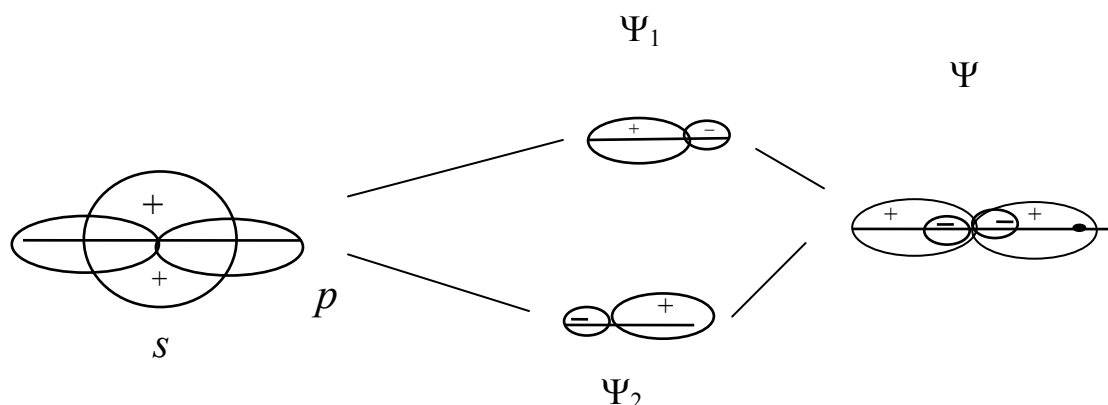


Рис. 3.5. Схема ВС и СФ молекулы BeCl_2

Гибридизация $2s$ - и $2p$ -АО атома бериллия может быть изображена схемой (см. рис. 3.6):


 Исходные $2s$ - и $2p$ -АО Be

 sp -гибридные АО

 Рис. 3.6. Схема гибридизации s - и p -АО атома Be

Эта схема соответствует математическому понятию «линейная комбинация атомных орбиталей»:

$$\Psi_{\text{гибр.}} = C_s \varphi_s \pm C_p \varphi_p, \quad (3.2)$$

где C_s и C_p – коэффициенты при атомных орбиталях φ_s и φ_p .

При этом из двух чистых АО (φ_s и φ_p) образуются две гибридных:

$$\Psi_{\text{гибр.1}} = C_s \varphi_s + C_p \varphi_p, \quad (3.3)$$

$$\Psi_{\text{гибр.2}} = C_s \varphi_s - C_p \varphi_p.$$

Аналогично этому возможна гибридизация одной s - и двух p -АО – sp^2 , одной s - и трех p -АО – sp^3 . В случае sp^2 -гибридизации на атоме образуются три гибридных АО, расположенные под углами 120° и образующие плоский треугольник, а в случае sp^3 -гибридизации – четыре АО образуют тетраэдр с углами между ними в $109^\circ 28'$ (см. рис. 3.7).

Перемешивание АО происходит таким образом, что получается наиболее симметричная фигура; соответственно названию этой фигуры называют и типы гибридизации: sp – линейная ($\angle 180^\circ$), sp^2 – треугольная ($\angle 120^\circ$), sp^3 – тетраэдрическая ($\angle 109^\circ 28'$). Имеются и другие типы гибридизации: $sp^3 d^2$ – октаэдрическая ($\angle 90^\circ$), $sp^3 d$ – треугольно-бипирамидальная ($\angle 90$ и 120°), $sp^2 d$ – квадратная ($\angle 90$ и 180°) и другие (см. табл. 3.2).

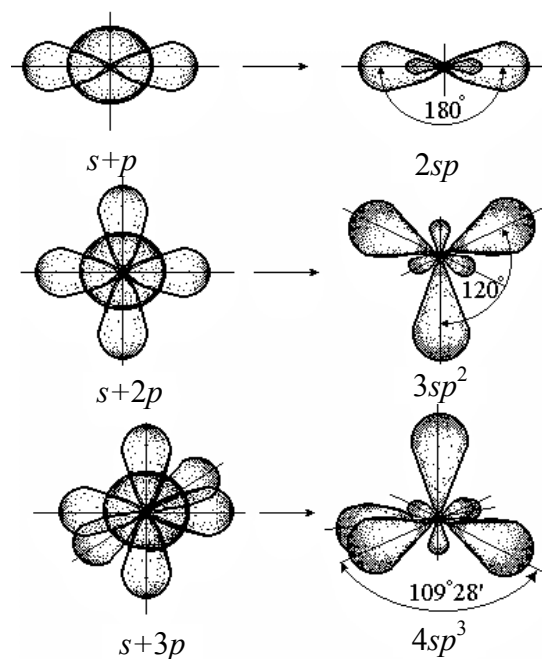


Рис. 3.7. Гибридизация валентных атомных орбиталей

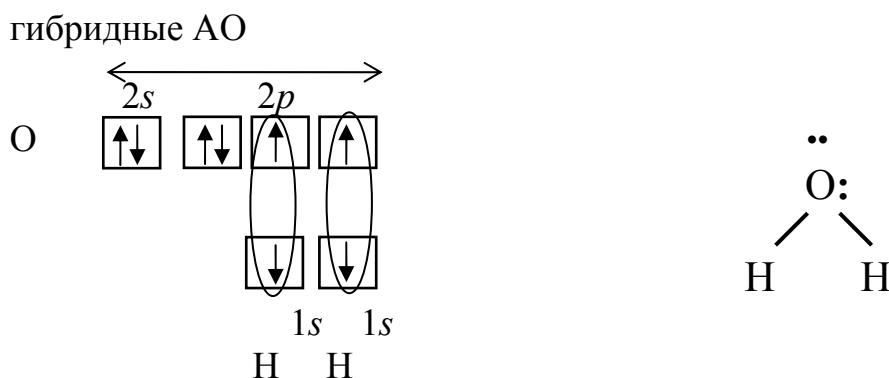
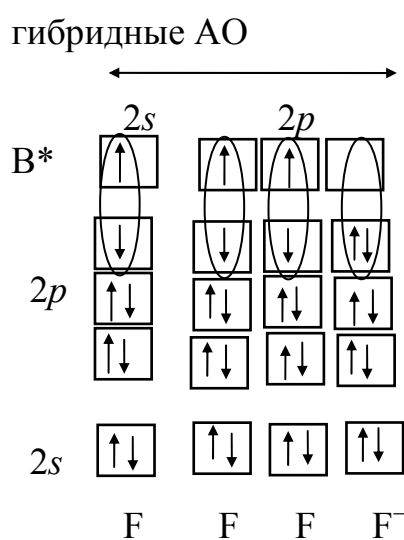
Таблица 3.2

Связь пространственной конфигурации молекул и ионов
с типом гибридизации орбиталей

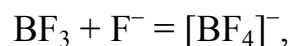
Тип гибридизации	Пространственная конфигурация молекулы	Тип соединений	Примеры
sp	линейная	AB_2	BeF_2 ; $HgCl_2$
sp^2	плоский треугольник	AB_3	BF_3 ; $(CO_3)^{2-}$; SO_3
sp^3	тетраэдр	AB_4	CH_4 ; $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
sp^2d	квадрат	AB_4	$[PdCl_4]^{2-}$
sp^3d^2	октаэдр	AB_6	SF_6 ; $[CoF_6]^{3-}$

Следует отметить, что в гибридизации участвуют не только АО, имеющие неспаренные электроны, но и АО с несвязывающими электронными парами. Молекулой с несвязывающими электронными парами, участвующими в гибридизации, является, например, молекула H_2O . Схема ВС и структурная формула показаны на рис. 3.8.

В соответствии с диаграммой ВС у атома кислорода имеет место гибридизация sp^3 -типа. Углы между электронными облаками должны быть $109^\circ 28'$. Однако на самом деле углы искажаются вследствие неравноценности облаков (см. далее – метод ОЭПВО), и угол НОН составляет $104,5^\circ$.


 Рис. 3.8. Схема ВС и структурная формула молекулы H_2O

 Рис. 3.9. Схема ВС иона BF_4^-

Примером участия в гибридизации пустой орбитали является молекулярный ион BF_4^- . Его образование можно представить уравнением

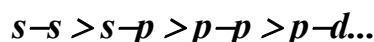


причем четвертая связь В–F образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия (В – акцептор и F^- – донор, рис. 3.9).

В гибридизации участвуют все валентные атомные орбитали бора, т. е. имеет место sp^3 -гибридизация орбиталей атома бора. Молекулярный ион имеет тетраэдрическое строение,

причем все углы равны, несмотря на отличие одной из связей по механизму образования (см. далее – делокализация химических связей).

Типы и степень перекрывания АО соседних атомов. Кратные связи. Основываясь на чисто электростатических соображениях, можно предполагать, что энергия связи будет тем больше, чем плотнее и меньше будет электронное облако, притягивающее соседние ядра (первое правило). Это подтверждается и квантово-механическими расчетами. Кроме того, выявляется, что энергия притяжения атомов убывает для следующих типов перекрывания АО одной оболочки:



Это связано с тем, что энергии АО и размеры электронного облака возрастают с увеличением квантового числа l (первое правило).

Различают такое перекрывание и соответствующие ему типы связей по элементам симметрии, которые характеризуются молекулярными

квантовыми числами ($\lambda = 0, 1, 2\dots$) и которые обозначают, подобно атомным квантовым числам l , символами σ , π и δ (аналоги s , p и d).

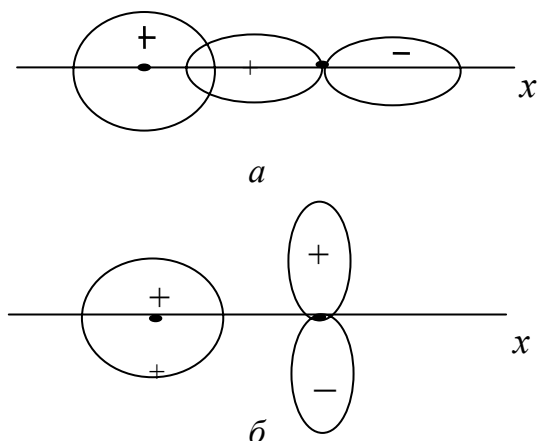


Рис. 3.10. Схема перекрывания АО – симметричного (а) и несимметричного (б) – относительно линии связи x

Второе правило, определяющее возможность образования связи, состоит в том, что перекрывающиеся АО должны быть одинаковой симметрии относительно оси связи. Так, например, перекрывание s - и p -АО может привести к образованию связи, если p -АО вытянута вдоль оси связи (рис. 3.10, а), и не образуется, если p -АО перпендикулярна линии связи (рис. 3.10, б).

Третье правило: для образования прочной связи необходимо, чтобы перекрывающиеся атомные орбитали были как можно ближе по энергии. Поэтому-то рассматривают участие в образовании химических связей только валентных электронов.

Таким образом, **σ -связями** (перекрыванием) называют связи (перекрывание), образующиеся при перекрывании АО, имеющих цилиндрическую симметрию относительно линии связи (знак и величина волновой функции не изменяются при повороте на любой угол), (см. рис. 3.11).

Между двумя атомами, в соответствии с рассматриваемым методом ВС, может быть только одна связь σ -типа.

π -связью (перекрыванием) называют связь, образующуюся при перекрывании облаков, имеющих плоскость симметрии, но не имеющих цилиндрической симметрии. В этом случае электронные плотности располагаются вне линии связи с двух ее сторон; таких связей между двумя атомами может быть несколько. Например, если X – линия связи, то возможно образование двух одинаковых π_{p-p} -связи в результате перекрывания p_y-p_y и p_z-p_z (такие связи будут иметь одинаковую энергию, поэтому говорят, что π_{p-p} -связи дважды вырожденны, рис. 3.11, д).

Существует также редко встречающаяся **δ -связь**, которая образуется при перекрывании d -АО соседних атомов сразу 4-мя лепестками; плохо изучены также химические связи, образующиеся при перекрывании f -орбиталей.

Таким образом, если возвратиться к схеме ВС молекулы CO (см. рис. 3.3), то можно сказать, что между атомами существует тройная

связь: одна σ -связь осуществляется за счет перекрывания $2p_x-2p_x$ орбиталей атомов С и О (как на рис. 3.11, в) и две π -связи: одна из них образуется за счет $2p_y-2p_y$ перекрывания и лежит в плоскости XY , а вторая – за счет $2p_z-2p_z$ – лежит в плоскости XZ ; две π -связи совершенно одинаковы по перекрыванию, следовательно, и по энергии.

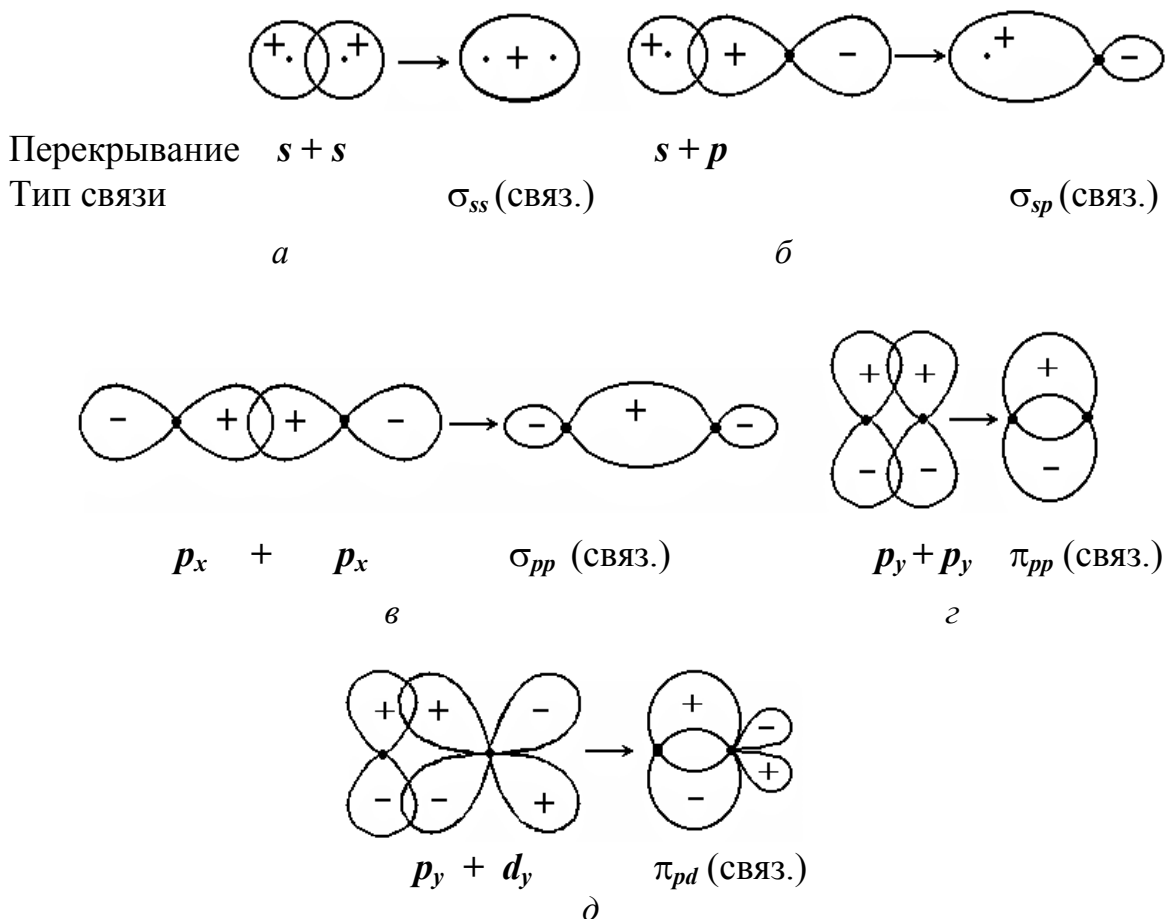


Рис. 3.11. Некоторые типы перекрывания АО, формы и типы химических связей

Энергия, кратность и длина связи. Эти характеристики взаимосвязаны: чем больше кратность, тем меньше длина и больше энергия связи; при одинаковой кратности – чем меньше длина, тем больше энергия связи.

Ординарная связь образуется одной электронной парой, причем электронная плотность в основном сосредоточена между атомами на оси связи (сигма-связь), (рис. 3.11). Вторая связь, образованная второй электронной парой, должна располагаться вне линии связи, так как понятие «орбиталь» включает в себя и пространство, в котором движется электрон, а благодаря принципу исключения Паули на ней не может

быть более двух электронов с противоположными спинами. Очевидно, что количество связей между двумя атомами не может быть большим – обычно не более трех. Кроме того, можно заключить, что вторая связь слабее первой, так как ее протяженность больше, а электронная плотность – меньше. Однако суммарная энергия кратной связи больше, чем ординарной. Длина же кратной связи уменьшается с увеличением ее кратности.

Пример 1. Какая из молекул прочнее: Cl_2 , O_2 ?

Решение. Простейший ответ состоит в следующем: валентные электроны атомов хлора и кислорода имеют следующие электронно-графические формулы:



Таким образом, в молекуле Cl_2 может образоваться одна связь (один неспаренный электрон), получаемая перекрыванием двух p -орбиталей: P_x-P_x (см. рис. 3.11, в). У атома кислорода имеется два неспаренных электрона в p -состоянии, т. е. в молекуле O_2 могут образоваться две связи (кратность равна двум), одна из них σ -типа (P_x-P_x), а другая – π (электронная плотность с двух сторон от линии связи x). Следовательно, молекула O_2 прочнее (так как кратность связи больше) молекулы Cl_2 .

Следует отметить: хотя сделанный выше вывод качественно верен, однако установлено (см. далее метод МО), что: 1) схема ВС правильно даёт кратность связи, но неверно описывает магнитные свойства молекулы O_2 ; 2) в случае Cl_2 возможно образование донорно-акцепторных связей за счёт пустых валентных d -АО и несвязывающих электронных пар. За счёт этого кратность связи несколько меньше, а энергия – больше, чем у простой ординарной связи.

Пример 2. Как изменяется прочность связи Н–Э в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$?

Решение. Для всех этих молекул схемы ВС одинаковы: имеется одна связь (σ -типа – $s-p_x$), и нет условий для образования других связей; поэтому та молекула будет прочнее, у которой длина связи будет наименьшей. В указанном ряду атомные радиусы ионов Γ^- возрастают, что приводит к увеличению длины связей и их ослаблению. Таким образом, при переходе от фтора к йоду прочность связи Н–Э уменьшается (565, 431, 364, 297 кДж/моль соответственно).

Делокализация связей. Рассмотрим молекулярный ион CO_3^{2-} . Из экспериментальных исследований известно, что этот ион имеет плоско-треугольное строение – атом С образует связи с тремя атомами О, углы между связями равны и составляют по 120° каждый; атомы кислорода не связаны между собой (см. рис. 3.12, б). При построении схемы ВС учтем, что ион имеет два «лишних» электрона, поэтому изобразим его состоящим из атома С (в возбужденном состоянии), атома О и двух ионов O^- . Будем рассматривать сначала более сильно перекрывающиеся АО: σ_{s-p} -связь с атомом О и две σ_{p-p} -связи с двумя ионами кислорода (O^-). После этого остались еще два неспаренных электрона: один на $2p$ -орбитали углерода, второй – на

2*p*-АО кислорода. Эти АО перпендикулярны σ -связям иона CO_3^{2-} и могут образовать π_{p-p} -связь, как на рис. 3.11, *з*.

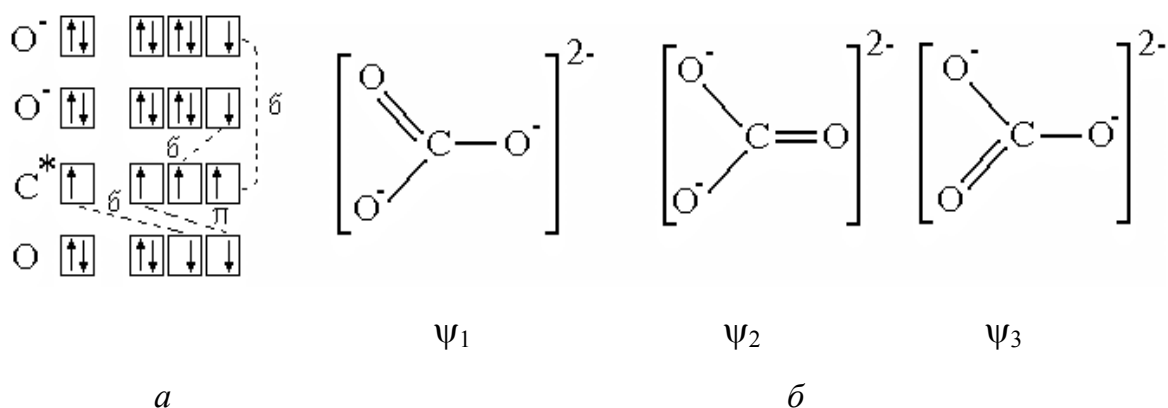
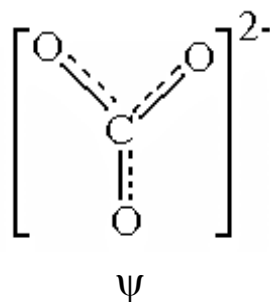


Рис. 3.12. Схема ВС (*a*) и структурные формулы (*б*) иона CO_3^{2-}

В результате получилась конфигурация, содержащая атом С, имеющий 3 σ -связи, одну π -связь – с атомом О, содержащая два иона O^- . Все связи неравноценны: они должны быть разной длины, не должны быть равны и углы между ними. На самом деле, как доказано экспериментально, все связи, углы и заряды на атомах одинаковы. Для объяснения подобных ситуаций в методе ВС вводится процедура **делокализации**, которая состоит в том, что принимаются во внимание другие схемы ВС, подобные схеме (*a*) на рис. 3.12, но с другим порядком расположения атомов и ионов кислорода. Им соответствуют структуры ψ_2 и ψ_3 , и они отличаются от ψ_1 только расположением двойной связи и зарядов на атомах. Волновая функция молекулы получается сложением с равными коэффициентами этих функций: $\psi = C(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$, что соответствует наложению соответствующих конфигураций.

При этом π -связь и заряды на атомах перераспределяются между ними поровну, т. е. делокализуются. В результате доля π -связи на каждом из промежутков С–О становится равной $1/3$, а заряды на атомах

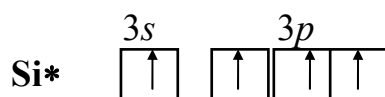


кислорода $\delta = -\frac{2}{3}q_{\bar{e}}$. Валентность (связевая) атома углерода равна четырем, а средняя кратность каждой связи С–О равна $1\frac{1}{3}$. Длина связи С–О в ионе CO_3^{2-} равна 0,129 нм и является промежуточной между длиной одинарной (0,143 нм) и двойной (0,122 нм) связей.

Пример 3. Объяснить электронное строение молекулы SiF_4 методом ВС.

Решение. Электронная конфигурация атома кремния – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Для присоединения четырех атомов фтора, каждый из которых имеет по одному неспаренному электрону, атом кремния должен иметь четыре неспаренных электрона. У атома кремния в нормальном состоянии имеется неподделенная пара электронов и есть пустые орбитали. Таким образом, при возбуждении атома кремния валентные электроны имеют формулу $3s^1 3p^3$.



Четыре неспаренных электрона возбужденного атома кремния образуют четыре общие электронные пары с четырьмя атомами фтора ($2s^2 2p^5$), имеющими по одному неспаренному электрону, с образованием молекулы SiF_4 (рис. 3.13).

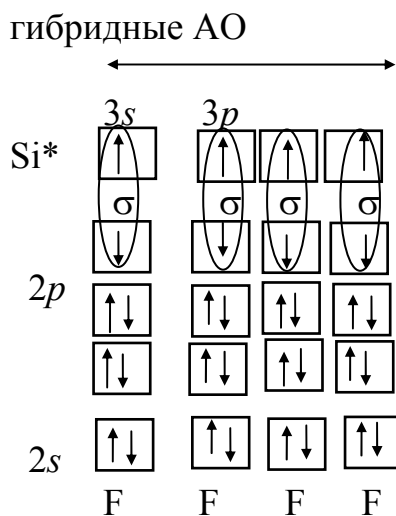
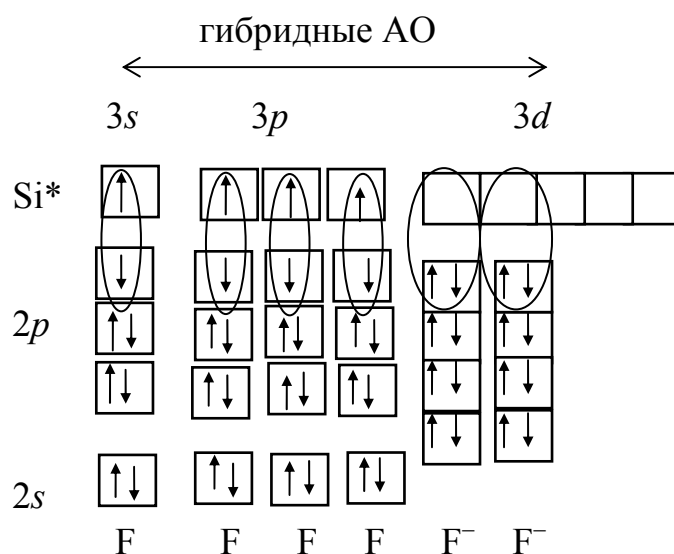


Рис. 3.13. Схема ВС молекулы SiF_4

Из схемы видно, что атом Si образует 4 σ -связи; перечисление АО, образующих эти связи, даёт тип гибридизации АО атома кремния: sp^3 . Этому соответствуют углы между связями $109^\circ 28'$ (тетраэдрический угол).

Пример 4. Объяснить электронное строение иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$ методом ВС. Может ли существовать ион $[\text{CF}_6]^{2-}$?

Решение. Для образования иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$ к молекуле SiF_4 должны присоединиться два иона фтора (F^-), электронная формула которого $1s^2 2s^2 2p^6$, все электроны спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух пустых (вакантных) $3d$ -орбиталей атома кремния (см. рис. 3.14). При этом F – донор электронной пары, а атом кремния – акцептор ($sp^3 d^2$ – гибридизация).


 Рис. 3.14. Схема ВС иона $[SiF_6]^{2-}$

Углерод ($1s^2 2s^2 2p^2$) может образовать, подобно кремнию, соединение CF_4 , но при этом валентные возможности углерода будут исчерпаны, так как нет неспаренных электронов, неподеленных электронных пар и вакантных орбиталей на валентном уровне.

Следовательно, ион $[CF_6]^{2-}$ образоваться не может.

Таким образом, метод ВС имеет следующие преимущества:

1. Соответствие метода химической традиции (молекула состоит из атомов, локализованная связь принадлежит паре атомов).
2. Простота описания сложных молекул с помощью схем ВС и структурных формул.
3. Возможность описания основных типов молекул и взаимодействий, валентности атомов.

Недостатки метода ВС:

1. Громоздкость, неэкономность математического описания.
2. Неверное описание свойств (магнитных, кратности связей, неполное описание геометрии) молекул простыми СВС и необходимость использования в связи с этим искусственных схем.
3. Преувеличение роли локализованных связей.

Недостаток в описании геометрии молекул в значительной степени преодолевается применением относительно простого метода, который приведен далее.

Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки атома (ОЭПВО). Метод ВС лежит в основе определения углов между связями и их искажений под влиянием несвязывающих электронных

пар. При этом исходят из того, что имеет место **отталкивание электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)**.

Физические основы метода ОЭПВО, предложенного Гиллеспи и Найхолмом, определяются принципом Паули: с учетом того, что атомная орбиталь занимает определенную область пространства, можно утверждать, что в этой области может находиться только одна электронная пара, другие будут выталкиваться из этой области.

Таким образом, главное положение метода ОЭПВО состоит в том, что **электронные пары валентной оболочки атома (в молекуле) взаимно отталкиваются и располагаются вокруг атома таким образом (под такими углами), чтобы это отталкивание было минимальным.**

Обозначим молекулу (или ее фрагмент) AB_n , где A – центральный атом, B – боковой атом (лиганд), n – число атомов B вокруг A . Электронные пары вокруг атома A могут быть связывающими (присоединяют атом B) и несвязывающими или неподеленными (обозначим их X и E соответственно). Тогда электронные пары атома A в молекуле AB_n (с учетом несвязывающих пар) можно обозначить как AX_nE_m . При этом общее число электронных пар равно $(n + m)$. В формуле учитываются только те электронные пары, которые находятся в σ -положении к атому A , т. е. их электронные плотности направлены по оси связи с атомами B ; все E -пары также находятся в σ -положении. В методе ОЭПВО с учётом гибридизации принимают, что все электронные пары занимают примерно одинаковое пространство. Для простоты считают, что они представляют собой сферы одинакового радиуса. Очевидно, что если размеры всех электронных пар вокруг атома A одинаковы, то они образуют правильные фигуры.

Метод ОЭПВО определяет изменения форм молекул и искажения углов между связями, по сравнению с идеальными, за счет неподеленных электронных пар и кратных связей, а также взаимное расположение неравноценных атомов и электронных пар. Для того чтобы воспользоваться этим методом, нужно прежде всего определить:

- 1) общее число электронных пар атома A ;
- 2) по этому числу – форму правильной фигуры, образуемой электронными облаками;
- 3) далее необходимо установить, сколько из них связывающих, несвязывающих и кратных. Удобнее всего это можно сделать, воспользовавшись схемой ВС данной молекулы;
- 4) после этого можно определить геометрию молекулы.

Перечислим основные положения **метода ОЭПВО**.

1. Несвязывающие электронные пары отталкивают сильнее, чем связывающие, поэтому они искажают форму молекулы. Если, например,

по составу электронных пар мы имеем молекулы типа AX_3 (NO_3^-) и AX_2E (NO_2^-), то их форма, в соответствии с правилом 1, будет следующей (рис. 3.15):

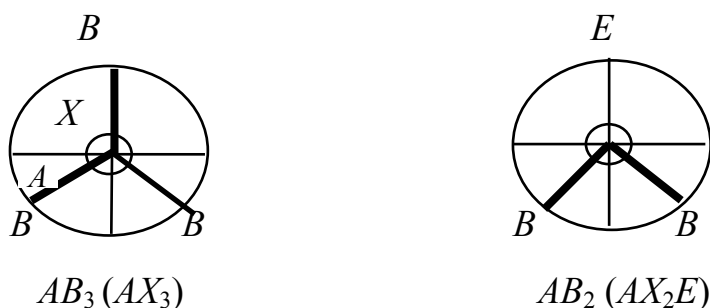


Рис. 3.15. Форма молекул при гибридизации sp^2

2. Так как несвязывающие электронные пары отталкиваются сильнее, то при наличии нескольких несвязывающих электронных пар они располагаются на максимальном удалении друг от друга. Например, для молекул типа AB_4 с электронными парами типа AX_4E_2 (XeF_4) (рис. 3.16 а) будет выгодна плоскоквадратная форма (sp^3d^2 -гибридизация), а для молекул типа AB_2 с электронными парами AX_2E_3 (например, XeF_2) – линейная (рис. 3.16 б).

В последнем случае углы между парами в экваториальной плоскости больше, чем между ней и осью (120 и 90°), поэтому взаимное отталкивание $E-E$ в плоскости будет меньше.

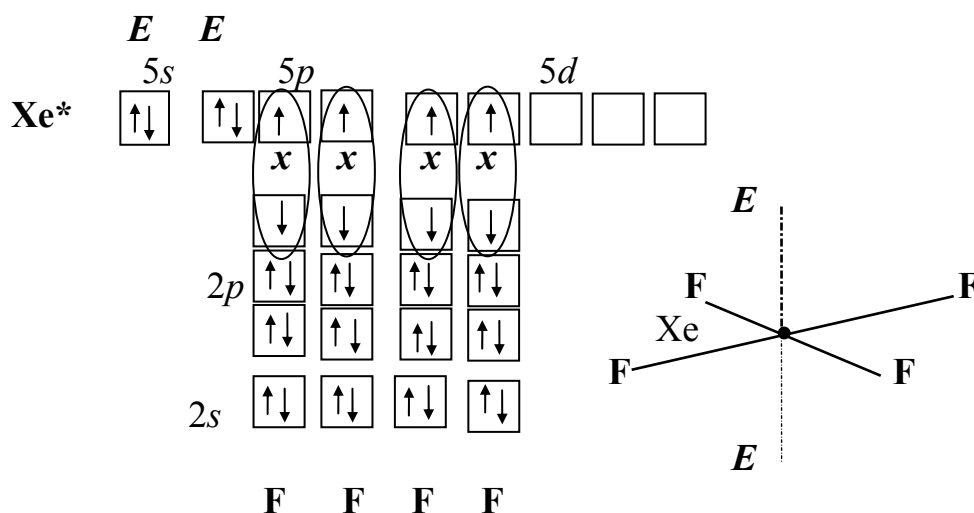


Рис. 3.16 а. Схема ВС и структурная формула молекулы XeF_4

3. Чем больше электроотрицательность концевых атомов (*B*), тем сильнее они отталкиваются несвязывающей электронной парой, т. е. углы *BAB* меньше. Например, молекулы с электронными парами типа AX_3E (NH_3 и NF_3) имеют углы: $\angle HNH = 107^\circ$ и $\angle FNF = 102^\circ$, что соответствует ЭО (H) = 2,1 и ЭО (F) = 4.

4. Кратные связи отталкивают сильнее, чем ординарные. Например, молекула XeO_3F_2 (тип AB_5 , тригональная бипирамида, электронные пары $AX_5 + 3\pi$) имеет три атома кислорода в плоскости (углы $OXeO = 120^\circ$), так как у них двойные связи, а молекула $UO_2F_5^{-3}$ (тип AB_7 – пентагональная бипирамида, электронные пары $AX_7 + 2\pi$) имеет линейное расположение атомов кислорода, так как углы $FUF = 72^\circ$, т. е. меньше 90° .

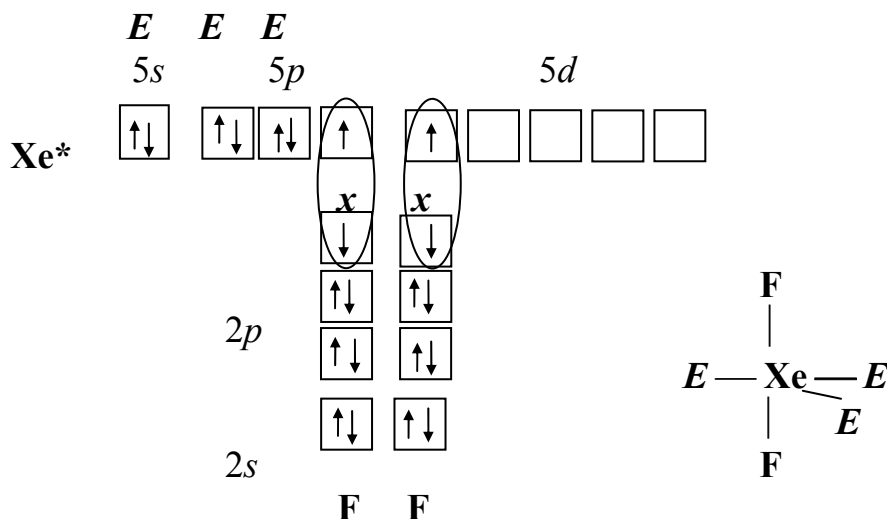


Рис. 3.16 б. Схема ВС и структурная формула молекулы XeF_2

5. Искажение углов между связями под действием неподеленной электронной пары тем больше, чем больше число свободных АО на валентной оболочке атома и больше ее размеры. Например, у однотипных молекул NH_3 , PH_3 , AsH_3 угол в этом ряду уменьшается с увеличением числа валентных АО (табл. 3.3). То же самое можно сказать о молекулах H_2O , H_2S , H_2Se .

Таблица 3.3

Влияние числа валентных АО на валентный угол

Молекула	NH_3	PH_3	AsH_3
Тип валентных электронных пар	AX_3E	AX_3E	AX_3E
Тип и число ВАО	$s + 3p$; (4)	$s + 3p + 5d$; (9)	$s + 3p + 5d + 7f$; (16)
$\angle BAB$ (град.)	107	93	92

6. В случае тригонально-бипирамидальных молекул аксиальные атомы **B** ближе к атому **A**, чем экваториальные; в случае пентагонально-бипирамидальных, наоборот, аксиальные связи короче экваториальных. Это связано с взаимным отталкиванием связывающих электронных пар ($X-X$).

Например, в молекуле PCl_5 (тип $AB_5 - AX_5$ – пентагональная бипирамида) аксиальные атомы имеют длины связей $2,2 \text{ \AA}$, а экваториальные – $2,04 \text{ \AA}$. Это объясняется меньшим отталкиванием в плоскости по сравнению с осью молекулы, как в правилах 2 и 4 (рис. 3.17).

Рассмотрим более подробно примеры определения геометрии молекул методом ОЭПВО.

Молекула XeF_4 . Для построения схемы ВС берем дважды возбужденный атом Xe: $\dots 5s^2 p^4 d^2$ (см. рис. 3.16 *a*). Атомы F образуют 4 σ -связи с неспаренными электронами Xe^* . Все АО этого атома, имеющие электроны, гибридизованы – $sp^3 d^2$ -гибридизация с участием несвязывающих электронных пар. Если бы все шесть гибридных орбиталей были одинаковы, то они образовали бы октаэдр. Однако две из них заняты неподеленными электронными парами (AX_4E_2), которые, в соответствии с правилом 2, должны располагаться на одной оси, так что атомы фтора лежат в одной плоскости с атомом Xe и образуют плоский квадрат (см. табл. 3.4).

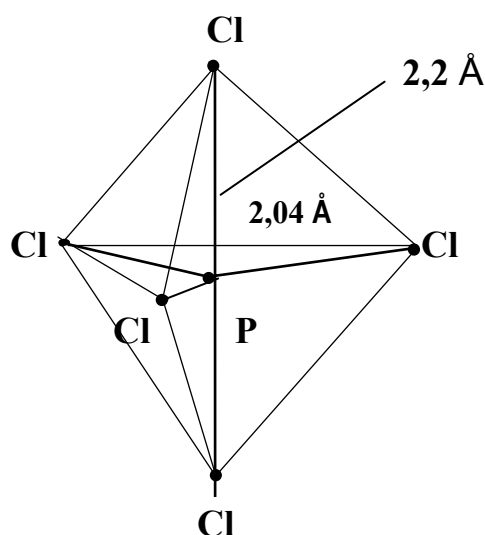


Рис. 3.17. Структура молекулы PCl_5

Молекула SOCl_2 . Берем атом серы в возбужденном состоянии, чтобы образовать три σ -связи с атомами хлора (две) и кислорода (одну). Еще один неспаренный электрон идет на образование π -связи с атомом кислорода (см. рис. 3.18). Количество электронных пар, находящихся

в σ -положении, с учетом несвязывающей $3s$ -АО, у атома серы – четыре: $AX_3E + \pi$ -связь (sp^3 -гибридизация). AX_3E дает конфигурацию тетраэдра, искаженного несвязывающей электронной парой E : отсутствие атома на месте E дает нам вместо тетраэдра тригональную пирамиду см. табл. 3.4). Все углы будут меньше тетраэдрического ($<109,28^\circ$), и, кроме того, можно предсказать, что угол $ClSCl$ будет меньше, чем $ClSO$, в соответствии с правилом 4.

Таблица 3.4

Число локализованных электронных пар центрального атома и пространственная конфигурация молекул AB_n

σ -электронные пары атома А				Состав и форма молекулы и электронные пары	Примеры
число пар (всего)	идеальная геометрия пар	число связыв. пар (X)	число неподеленных пар (E)		
2	линейная	2	0	линейная AB_2-AX_2	$BeCl_2$
3	треугольная	3	0	плоский треугольник AB_3-AX_3	BCl_3
		2	1	угловая AB_2-AX_2E	$SnCl_2$
4	тетраэдр	4	0	тетраэдр AB_4-AX_4	CCl_4
		3	1	тригональная пирамида AB_3-AX_3E	NH_3
		2	2	угловая $AB_2-AX_2E_2$	H_2O
5	тригонально-бипирамидальная	5	0	тригональная бипирамида AB_5-AX_5	PCl_5
		4	1	неправильный тетраэдр AB_4-AX_4E	SF_4
		3	2	T-образная $AB_3-AX_3E_2$	ClF_3
6	октаэдрическая	6	0	октаэдр AB_6-AX_6	SF_6
		5	1	квадратная пирамида AB_5-AX_5E	IF_5
		4	2	плоский квадрат $AB_4-AX_4E_2$	XeI_4 , $[ICl_4]^-$

Полярность ковалентной связи. Электрические свойства. Атомы и молекулы содержат электрически заряженные частицы – электроны (e^-) и ядра с зарядом $+Z$. Так как электроны быстро движутся в относительно большой области около ядра, то для определения электрических свойств атомов и молекул необходимо ввести понятие «центра тяжести» или полюса отрицательного и положительного электрического заряда. Очевидно, что в атоме они совпадают и атом **неполярен**. Такое

положение имеет место и в некоторых молекулах: двухатомных (O_2), а также высокосимметричных многоатомных (CH_4 , BF_3 , SF_6 и др.).

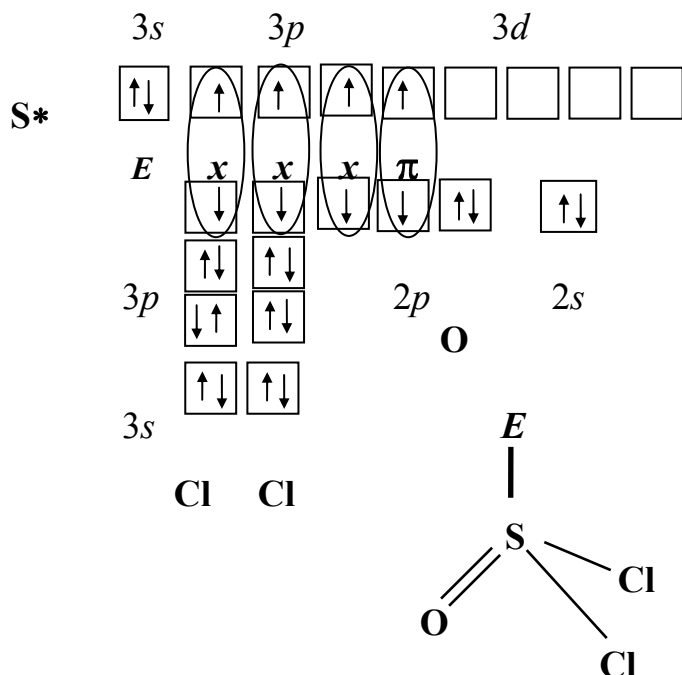


Рис. 3.18. Схема ВС и структурная формула молекулы SOCl_2

Если «центр тяжести» отрицательного и положительного зарядов не совпадает, то молекула **полярна** и образует **диполь**, который характеризуется дипольным моментом, абсолютная величина которого

$$|\vec{\mu}| = \delta l, \tag{3.4}$$

где δ – заряд полюса; l – расстояние между полюсами; стрелка указывает на то, что диполь – величина векторная.

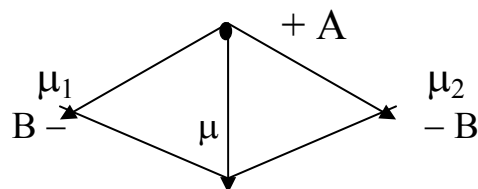
Величина μ измеряется в системе СИ в Кл·м (кулон на метр). Типичные значения можно оценить по заряду электрона ($\approx 10^{-19}$ Кл) и длине межатомного расстояния ($\approx 10^{-10}$ м), т. е. они составляют $\approx 10^{-29}$ Кл·м. Для удобства используется специальная единица измерения дипольного момента – **дебай (D)**:

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

Для характеристики диполя, кроме его величины и направления, используют величины эффективного заряда $\delta_{\text{эфф}}$ и длину диполя l . Эти величины в той или иной степени отличаются от степени окисления и длины связи соответственно.

Дипольные моменты молекул, содержащих полярные связи, определяются как сумма дипольных моментов связей. При этом производит-

ся векторное сложение диполей на связях (в химической литературе за положительное направление диполя принимается направление от «+» к «-»). Сумма двух диполей получается как диагональ параллелепипеда, построенного на них. Например, для угловой молекулы AB_2 $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$.



Если диполей более двух, то их складывают последовательно парно. Очевидно, что для линейных молекул AB_2 , плоских треугольных – AB_3 , тетраэдрических и квадратных – AB_4 , тригонально-бипирамидальных – AB_5 , октаэдрических – AB_6 дипольный момент равен нулю.

В табл. 3.5 приведены дипольные моменты некоторых веществ, а в табл. 3.6 – эффективные заряды (в единицах заряда электрона) на атомах в некоторых соединениях.

Эффективные заряды, характеризующие асимметрию электронного облака, условны, так как электронное облако делокализовано и его нельзя «разделить» между ядрами; так что величины зарядов зависят от метода определения.

Таблица 3.5

Дипольные моменты некоторых молекул

Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м
H_2O	5,52	N_2O	0,51	CsF	24,00
H_2O_2	6,77	NO	6,48	$CsCl$	31,20
HF	5,73	NO_2	0,87	CsI	36,80
HCl	3,24	HNO_3	6,47	CH_3OH	5,13
HBr	2,97	F_2O	0,90	C_2H_5OH	5,01
HI	1,14	BrF	3,87	$CHCl_3$	3,03
NH_3	4,44	O_3	1,59	$HCOOH$	4,05
PH_3	1,74	H_2S	3,30	CH_3COOH	5,19
AsH_3	0,39	$NaCl$	30,00	$C_6H_5CH_3$	1,11

В табл. 3.6 приведены значения эффективных зарядов атомов, найденные по рентгеновским спектрам поглощения.

Отметим следующие закономерности этих величин, связанные со строением веществ. Прежде всего бросается в глаза то, что дипольные

моменты большинства молекул (кроме сильно ионных) незначительно отличаются от величины $1 D$, а часто и существенно меньше ее. Это согласуется с табл. 3.6, из которой видно, что величины эффективных зарядов на атомах обычно меньше единицы и не достигают двух. Более того, явно видна закономерность: чем больше формальный заряд (степень окисления) атома, тем меньше эффективный заряд, т. е. полярность связей, как правило, весьма мала и она уменьшается с увеличением степени окисления.

Таблица 3.6

Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Соединение	Атом	δ	Соединение	Атом	δ
HCl	Cl	-0,2	GeBr ₄	Ge	+1,1
SO ₂ Cl ₂	Cl	-0,1	ZnBr ₂	Br	-0,3
C ₂ H ₄ Cl ₂	Cl	0	ZnBr ₂	Zn	+0,5
KClO ₃	Cl	+0,7	ZnBr ₂	Br	-0,25
LiClO ₄	Cl	+0,8	IBr	Br	-0,1
H ₂ S	S	-0,2	GeH ₄	Ge	+0,2
SO ₂	S	+0,1	GeO ₂	Ge	+0,1
SCl ₂	S	+0,2	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr	+0,1
CaSO ₄	S	+0,4	K ₂ CrO ₄	Cr	+0,2
KMnO ₄	Mn	+0,3	CrCl ₃	Cr	+1,3
CaTiO ₃	Ca	+1,5	CrCl ₂	Cr	+1,9

В качестве меры полярности связи или молекулы часто используют величину степени ионности (i) или ковалентности (K).

$$i + K = 1; \quad i = \frac{|\delta_{\text{эфф}}|}{|\omega|} \quad \text{или} \quad \frac{|\mu_{\text{эксп}}|}{|\omega| \cdot d}. \quad (3.5)$$

Так, если в молекуле HCl $q_{\text{Cl}} = 0,2q_{\text{e}}$, а $\omega_{\text{Cl}} = -1$, то $i = 0,2$, т. е. степень ионности равна 20 %, а степень ковалентности – 80 %.

Величина ионности связи А–В может быть оценена также по разности электроотрицательностей атомов $\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$ ($\Delta\chi$) (см. табл. 3.7, рис. 3.19).

Рис. 3.19 приближенно выражает установленную Полингом зависимость между степенью ионности связи и разностью электроотрицательностей элементов. Из рисунка следует, что только для фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов связь можно считать близкой к ионной.

Так как $\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$ для фторидов щелочных металлов составляет около трех, то $i \approx 90$ %, что близко к чисто ионной связи.

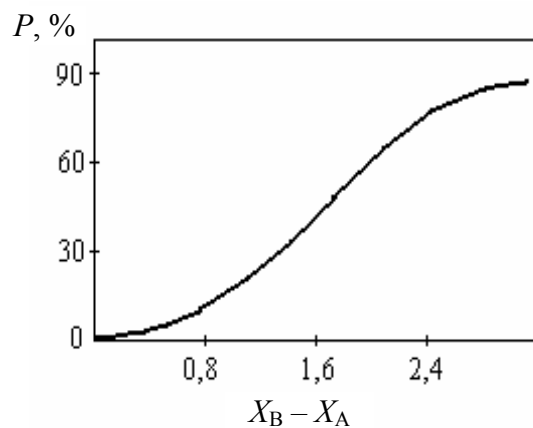


Рис. 3.19. Зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей элементов (по Полингу)

Таблица 3.7

Зависимость степени ионности от разности электроотрицательностей

$\Delta ЭО$	$i, \%$	$\Delta ЭО$	$i, \%$	$\Delta ЭО$	$i, \%$	$\Delta ЭО$	$i, \%$
0,1	0,5	0,9	19	1,7	51	2,4	76
0,2	1,0	1,0	22	1,8	55	2,5	79
0,3	2,0	1,1	26	1,9	59	2,6	82
0,4	4,0	1,2	30	2,0	63	2,7	84
0,5	6,0	1,4	39	2,1	67	2,9	88
0,6	9,0	1,5	43	2,2	70	3,1	91
0,8	15,0	1,6	47	2,3	74	3,2	92

Эта зависимость нелинейна, а сами цифры весьма приближенны, как и все зависимости, связанные с электроотрицательностью элемента.

Так как величины χ и i являются важными характеристиками атомов и химических связей в соединениях, то полезно также иметь математическую формулу связи между ними:

$$i = 1 - \exp[-0,25(\chi_A - \chi_B)^2].$$

Эта формула не претендует на точность, как и сами величины ионности и электроотрицательности, но практически полезна при сравнении ионности химических связей.

3.2.3. Теория молекулярных орбиталей (МО)

В отличие от метода ВС, метод МО рассматривает образование молекул не из атомов, а из ядер атомов и электронов, которые и образуют особые состояния – **молекулярные орбитали**, являющиеся одноэлектронными волновыми функциями (с учетом спина на каждой МО может

быть 2 электрона, как и на АО). Как и в методе ВС, в методе МО молекулярные волновые функции получают линейной комбинацией атомных орбиталей, и поэтому для обозначения метода и его названия используется аббревиатура МО – ЛКАО.

Молекулы из элементов первого периода. Для представления результатов расчета по методу МО – ЛКАО используются корреляционные диаграммы МО (рис. 3.20).

Принцип ее построения и смысл параметров ясен из рисунка: по бокам изображены АО исходных атомов с соответствующим числом электронов, а между ними – МО с теми же электронами, что были на АО. По вертикали откладывается энергия. МО заполняются электронами в соответствии с общими квантово-механическими правилами. Диаграмма называется *корреляционной*, так как показывает, из каких АО получают данные МО (т. е. корреляцию между АО и МО).

Легко показать, что в методе МО связь образует не обязательно электронная пара; возможно образование связи одним, тремя или большим числом электронов (рис. 3.20); главное условие – число электронов на связывающих МО должно быть больше, чем на разрыхляющих, а кратность связи – больше нуля. Кратность связи может быть дробной.

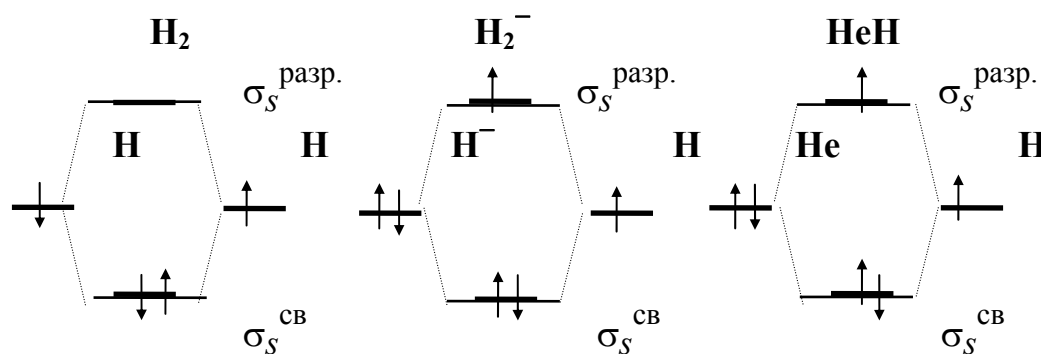


Рис. 3.20. Диаграммы МО H_2 , H_2^- , HeH

По методу МО **кратность связи** (к. с.) определяется по формуле

$$\frac{n_{\bar{e}} \text{ на связывающих МО} - n_{\bar{e}} \text{ на разрыхляющих МО}}{2}$$

Диаграммы МО, приведенные на рис. 3.20, показывают, что возможно существование таких частиц, как H_2^+ , H_2^- и HeH . Кратность такой связи для молекулярного иона H_2^- равна 0,5.

Такие частицы действительно обнаруживаются в газовой фазе. В то же время для молекулы He_2 к.с. = 0 и она не существует.

Двухатомные молекулы из элементов второго периода. У элементов второго периода имеется 4 валентных АО: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. При этом $2s$ - и $2p$ -АО имеют большое отличие в энергии и размерах, поэтому в грубом приближении можно рассматривать взаимодействия $s-s$ и $p-p$ типа и не рассматривать $s-p$ (рис. 3.21).

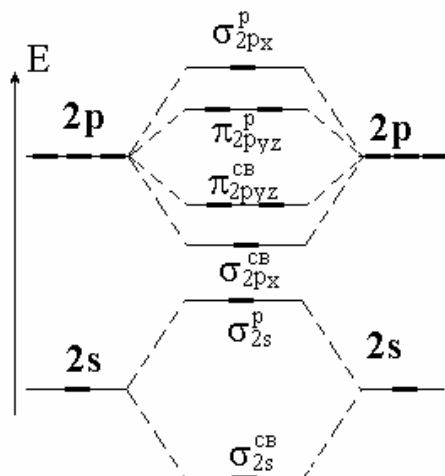


Рис. 3.21. Схема образования молекулярных орбиталей из атомов второго периода

Пример 5. Сопоставить магнитные свойства и прочность связей в молекуле F_2 и ионе F_2^+ .

Решение. Диаграмма молекулярных орбиталей молекул элементов второго периода имеет следующий вид: рис. 3.21. Электронная формула валентных электронов $\text{F} - 2s^2 2p^5$. Следовательно, нужно разместить 14 валентных электронов, из них 8 электронов будут находиться на связывающих орбиталях (2 электрона – на σ_{2s}^{CB} и 6 – на σ_{2px}^{CB} и π_{2pyz}^{CB}) и 6 электронов – на разрыхляющих (2 электрона на σ_{2s}^{P} и 4 электрона – на π_{2pyz}^{P}) (рис. 3.22, а).

В молекуле F_2 кратность равна $(8 - 6) / 2 = 1$. Молекула F_2 диамагнитна – все электроны спаренные. Ион F_2^+ получается, если молекула F_2 теряет один электрон (с самой высокой занятой МО $-\pi_{2py}^{\text{P}}$ или π_{2pz}^{P}), и тогда кратность связи в F_2^+ равна $(8 - 5) / 2 = 1,5$. Ион F_2^+ – парамагнитен (есть один неспаренный электрон). Так как кратность связи в ионе F_2^+ больше, чем в молекуле F_2 , следовательно, ион F_2^+ прочнее молекулы F_2 .

Метод МО правильнее, чем ВС, предсказывает магнитные свойства молекул. Например, экспериментально установлено, что молекулы O_2 парамагнитны и содержат по 2 неспаренных электрона каждая. Из простой диаграммы ВС следует противоположный вывод – все электроны спарены. Диаграмма МО, с учетом заполнения орбиталей по правилу

Гунда, дает правильный результат: имеется 2 неспаренных электрона на π -МО, кратность связи равна двум (рис. 3.22, б).

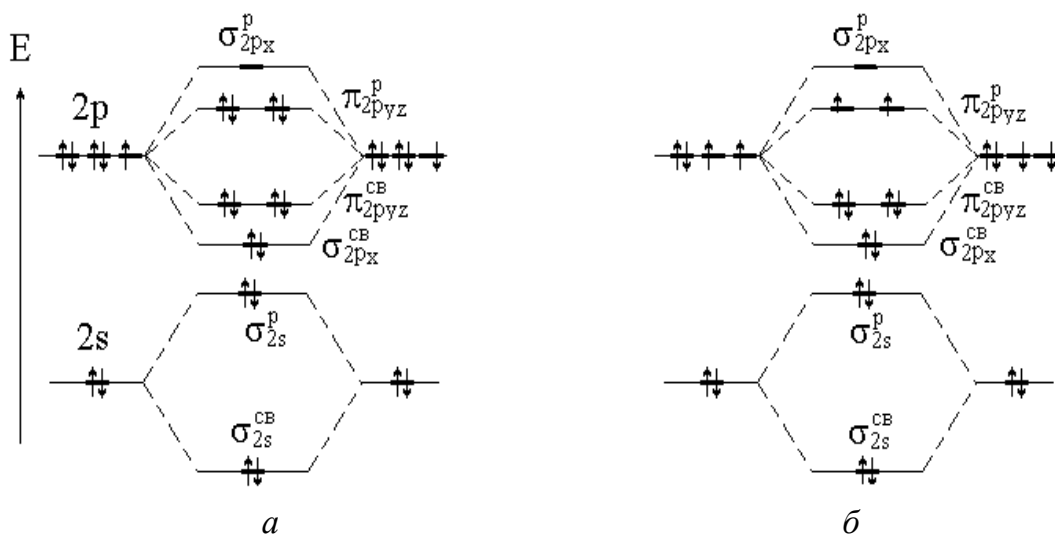
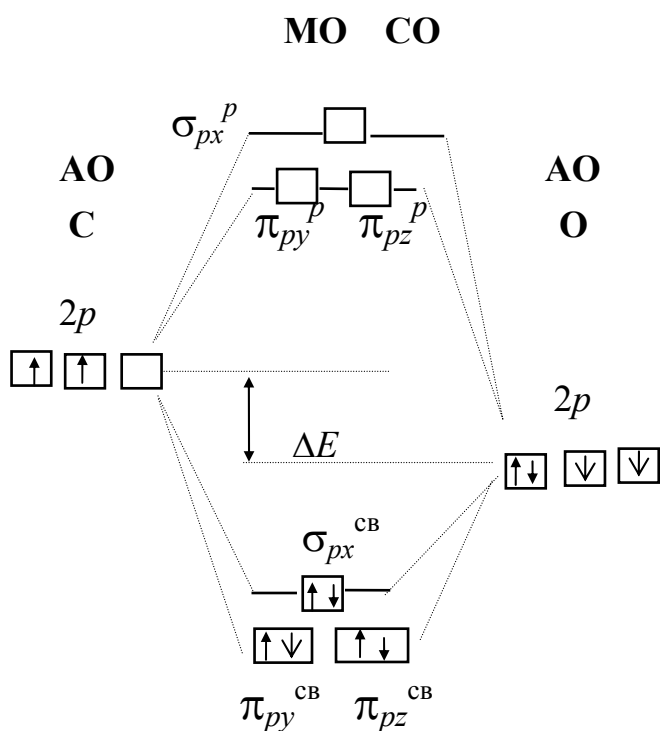


Рис. 3.22. Диаграмма МО для молекул фтора (а) и кислорода (б)



$$\text{к.с.} = 3; r_o = 0,11 \text{ нм}; E_{\text{св}} = 1069 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

3.23. Диаграмма МО молекулы CO

электронной плотности на этих МО к кислороду.

Двухатомные гетероядерные молекулы первого и второго периодов. Диаграммы МО гетероядерных молекул отличаются от диаграмм МО изоэлектронных и гомоядерных молекул тем, что АО исходных атомов имеют разную энергию. Разница энергий $\Delta E_{\text{и}}$ является мерой ионности связи. Например, для молекулы CO (рис. 3.23) $2p$ - и $2s$ -АО кислорода смещены вниз по энергии по сравнению с этими АО для углерода. Соответственно, σ_{px}^{CB} , π_y^{CB} и π_z^{CB} расположены ближе по энергии к $2p$ -АО кислорода, что означает смещение

Следует отметить, что диаграммы МО для молекул CO и N₂ весьма похожи (одинаковое число электронов). В соответствии с этим и молекулы похожи по своим свойствам. Это относится не только к кратности связей, их длине (r_o) и энергии ($E_{св}$), но и к таким свойствам, как температуры конденсации (–190 и –91 °С) и кристаллизации (–210 и –204 °С) соответствующих газов; оба газа плохо растворяются в воде; похожи и их электронные спектры (молекулы, имеющие сходное электронное строение, называют также изостерами).

Метод МО дает сразу делокализованные связи в сложных молекулах. Рассмотрим, например, молекулу BeH₂. В простейшем варианте метода ВС она имеет 2 различные σ -связи: $2s-1s$ и $2p-1s$ (рис. 3.24).



Форма локализованных σ -связей

Рис. 3.24. Схема ВС молекулы BeH₂ с локализованными σ -связями

Они выравниваются с помощью процедуры гибридизации $2s \pm 2p \rightarrow 2sp$. В методе МО образуются 2 разные σ -МО: $\sigma_{2s}^{св}$ и $\sigma_{2p}^{св}$. Но каждая из них равномерно охватывает все 3 атома, так что электронные плотности на обоих промежутках Be–H одинаковы (рис. 3.25). Таким образом, химическая связь в молекуле BeH₂ осуществляется за счет двух электронных пар,двигающихся в трехцентровых $\sigma_{2s}^{св}$ - и $\sigma_{2p}^{св}$ -орбиталях.

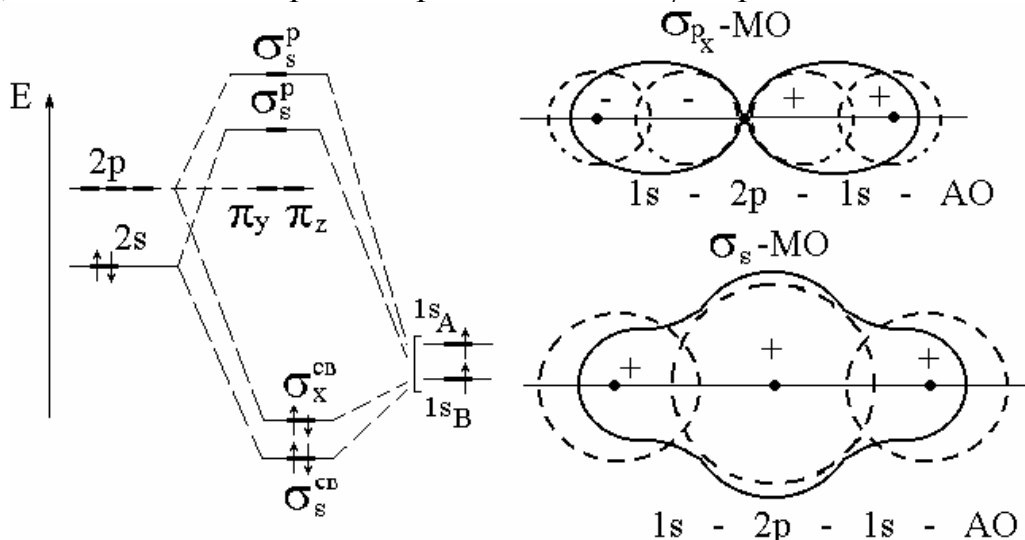


Рис. 3.25. Энергетическая диаграмма и формы МО молекулы BeH₂

Каждая из двух электронных пар в равной степени принадлежит обоим атомам водорода, т. е. по $\frac{1}{2}$ на каждую связь. Поэтому можно считать порядок связи Ве–Н равным единице и строение этой молекулы выразить структурной формулой **H–Ве–H**, которая показывает, что связи Ве–Н равноценны, т. е. имеют одинаковую длину и энергию.

3.2.4. Ионные связи и поляризация

Химические связи с большой долей ионности часто представляют как чисто ионные, и в этих случаях для расчетов характеристик связи и вещества (и прежде всего – энергии) используют закон Кулона. При этом ионная связь оказывается **ненаправленной и ненасыщаемой**, т. е. количество соседних атомов (координационное число) определяется их размерами и соотношением зарядов.

Например, в кристаллах NaCl координационные числа Na^+ и Cl^- одинаковы (6), а в SrF_2 различаются в 2 раза (8 и 4). **Полярность** и **ковалентность** химической связи определяются дипольным моментом связи, эффективным зарядом атомов, которые связаны с их электроотрицательностями (см. разд. 3.2.2). Некоторая доля ковалентности связи учитывается введением представления о поляризации (деформации) ионов.

Поляризация ионов. Так как электронные плотности атомов и ионов простираются на значительные расстояния от ядер и имеют заметные значения за пределами их эффективных радиусов, то при образовании любой химической связи обязательно имеет место перекрывание облаков, т. е. связь не может быть чисто ионной.

Каждый ион можно характеризовать его **поляризующим действием**, которое зависит от напряженности создаваемого им электрического поля, пропорционального отношению заряда к радиусу (q/r – ионный потенциал), и поляризуемостью, т. е. способностью их к деформации – α (измеряется в единицах объема, умноженного на 10^{-24} см³). Качественные правила, характеризующие поляризацию ионов, сформулированы К. Фаянсом в 1923 г.

1. Поляризация тем больше, чем меньше размер катиона и больше его заряд, т. е. чем больше ионный потенциал ($\frac{q}{r}$). Если заряд измерять в единицах заряда \bar{e} (1, 2, 3 и т. д.), а r – в нанометрах (10^{-9} м), то **ионные потенциалы** ряда катионов будут следующими:

Li^+	17	Be^{2+}	64	B^{3+}	150
Na^+	10	Mg^{2+}	31	Al^{3+}	60
K^+	8	Ca^{2+}	20	Ga^{3+}	48

Поляризующая способность сильно растет с зарядом. Поэтому катионы с большим зарядом (B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+}) образуют только ковалентные соединения. Видно, что по ионному потенциалу элементы более близки в диагональном направлении периодической таблицы: Li^+ и Mg^{2+} , Be^{2+} и Al^{3+} и т. д.

2. Поляризация тем больше, чем больше отрицательный заряд аниона и больше его радиус; многозарядные анионы по этой причине образуют только ковалентные соединения (P^{3-} , As^{3-}).

3. Поляризация катионов больше, если у них внешние электроны не имеют конфигурации благородного газа (s^2p^6), а имеют конфигурацию $(n-1)d^x ns^0$ (где x – от 1 до 10).

Например, ионы Hg^{2+} и Ca^{2+} имеют близкие радиусы (0,116 и 0,114 соответственно) и ионные потенциалы, однако соединения Hg^{2+} сильно ковалентны, а Ca^{2+} – ионны, что связано с большей поляризацией ионов в соединениях Hg^{2+} .

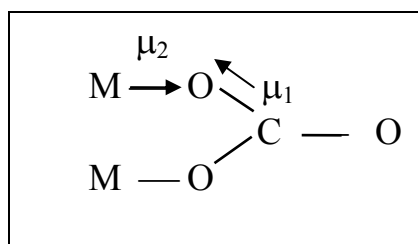
Поляризация ионов, связанная со степенью ковалентности (K) или ионности (i), сильно влияет на такие свойства веществ, как температуры плавления и кипения, растворимость, цветность. Так, увеличение поляризации ионов в ионных кристаллах приводит к снижению температур плавления, например, температуры плавления ($^{\circ}C$) $BeCl_2$ (450), $CaCl_2$ (772), $HgCl_2$ (276), $NaBr$ (755), $MgBr_2$ (700), $AlBr_3$ (97,5), LiF (870), $LiCl$ (613), $LiBr$ (547), LiI (446).

Растворимость в полярных растворителях уменьшается с увеличением поляризации. Например, в ряду AgF , $AgCl$, $AgBr$, AgI поляризация растет из-за увеличения радиуса аниона, а растворимость падает.

Термическая устойчивость карбонатов (и ряда других оксо- и тиосолей) уменьшается с увеличением поляризующей способности катиона. В данном случае имеет место **контрполяризация** двух катионов

(C^{4+} и M^{n+}) по отношению к иону кислорода (указано стрелками). В результате поляризующего действия электроны частично смещаются к катионам, что облегчает разрыв связей $C-O$. Катионы с наибольшим поляризующим действием вообще не образуют устойчивых карбонатов. Например, H_2CO_3 и H_2CS_3 неустойчивы уже при комнатных температурах, так как катион H^+ имеет очень малый размер ($\approx 10^{-5}$ нм) и очень большой ионный потенциал. Температуры разложения других карбонатов также подчиняются этой закономерности (в $^{\circ}C$): $BeCO_3$ (100), $MgCO_3$ (400), $CaCO_3$ (900).

Изменения в спектрах соединений (цвет) также зависят от поляризации ионов и степени ковалентности, так как их увеличение фактиче-



ски означает частичный перенос электронной плотности с аниона на катион, что уменьшает энергию, необходимую для переноса действием света. Например, CaI_2 бесцветен, так как бесцветны свободные ионы Ca^{2+} и I^- , а поляризация в этом соединении слаба. Это значит, что требуется большая энергия квантов света для переноса электрона. В то же время HgI_2 и PbI_2 окрашены (красный и желтый соответственно), что связано с большей поляризующей способностью катионов Hg^{2+} и Pb^{2+} и уменьшением энергии для переноса электронов.

3.2.5. Теории металлической связи

Вещества с металлическими связями – металлы – обладают рядом особых свойств. К ним относятся высокие тепло- и электропроводность, сплошной спектр поглощения света, а также высокая пластичность многих металлов и образование между ними соединений, не отвечающих валентностям. Эти свойства говорят о том, что металлическая связь делокализована, имеет множество близко расположенных электронных состояний и ненаправленна. Некоторые из этих свойств были описаны моделью свободных электронов и методом МО.

Модель свободных электронов. В этой модели металл представляется как совокупность катионов, образующих остов, как бы погруженных в электронную жидкость, частицы которой (электроны) свободно перемещаются между катионами. Энергия связи определяется как кулоновское взаимодействие между катионами и электронами. Эта теория хорошо описывает свойства щелочных металлов. В частности, структура металлов определяется тем, что минимум энергии системы достигается при плотнейшей упаковке катионов, что имеет место при координационных числах 8 и 12; при этом связь оказывается ненаправленной, так как изменения в геометрии расположения атомов и даже изменения координационного числа в указанных пределах мало изменяют энергию связей. Эта модель, однако, плохо объясняет свойства других металлов и спектры металлов.

Теория молекулярных орбиталей (МО) для металлов. Теория МО для металлов объясняет все их свойства. В этой теории кристалл металла рассматривается как гигантская молекула из N атомов, в которой все атомы взаимодействуют друг с другом (а не только соседние). В этом случае МО будут охватывать весь кристалл. Сами МО образуются путем линейной комбинации АО всех N атомов:

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n.$$

При этом из N АО образуются N МО. Расчетным и экспериментальным путем (по спектрам) показано, что разница в энергиях (ΔE)

между самой нижней и самой высокой Ψ составляет величину порядка обычной химической связи (несколько сотен кДж/моль). Тогда расстояние между соседними МО будет очень малой величиной, порядка 10^{-18} Дж/моль $\left(\frac{\Delta E}{N_A}\right)$ (рис. 3.26).

Если взять, например, N атомов Li , имеющих по одному валентному электрону на одной атомной орбитали ($2s^1$), то при их взаимодействии образуется столько же МО. Так как на каждой МО может быть $2\bar{e}$, то лишь половина МО будет занята. Расстояние между соседними МО – δE – чрезвычайно мало, поэтому поглощение любого кванта энергии (даже тепловой или энергии внешнего поля) вызывает возбуждение электрона; это объясняет сплошной спектр и высокую подвижность электронов.

В случае металлов с полностью заполненными подуровнями ($Be: 2s^2 2p^0$) имеет место перекрывание зон $2s$ -и $2p$ -МО и картина, показанная на рис. 3.26, сохраняет свой вид (близкое расположение пустых и заполненных мест), так как обычно соседние пустая и заполненная зоны перекрываются ($2s2p$).

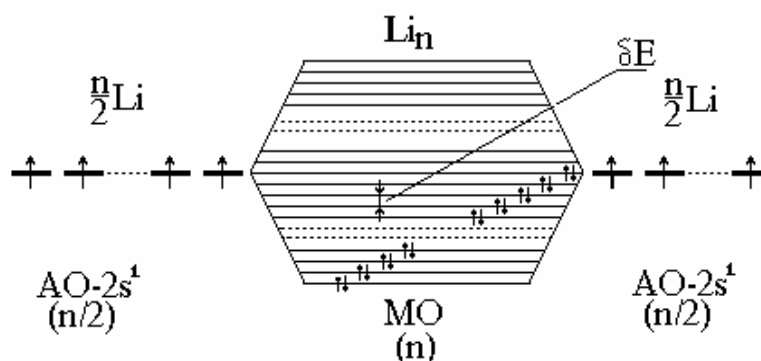


Рис. 3.26. Образование почти сплошной зоны МО в металлах

В случае металлов с незаполненными d -подоболочками d - d -взаимодействие приводит к образованию локализованных и направленных ковалентных МО. Этим объясняются высокая твердость и высокие температуры плавления таких металлов. Аналогичная ситуация и в случае f -металлов.

Таким образом, молекулярные орбитали металла образуют почти непрерывную зону разрешенных энергий (этим, в частности, объясняется непрерывный, а не линейчатый, как у атомов, или полосатый, как у молекул, спектр поглощения металлов). Разность между верхней и нижней энергиями (ΔE) зоны называется *шириной зоны*. Зона, заполненная электронами, называется **валентной**. Зона, свободная от электронов и находящаяся выше валентной зоны, – **зона проводимости**.

Они могут либо перекрываться, либо не перекрываться друг с другом. Если эти зоны не перекрываются, то между ними существует **запрещенная зона** с шириной ΔE .

Ширина запрещенной зоны определяет тип кристалла: металл, полупроводник или диэлектрик (рис. 3.27).

Теория, с помощью которой объясняют свойства кристаллов, получила название **зонной теории**. При ширине запрещенной зоны ниже 4 эВ кристаллические вещества проявляют полупроводниковые свойства. При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости, а в валентной зоне появляются вакансии электронов, которые имеют эффективный положительный заряд; их называют *дырками*. Наличие подвижных электронов и дырок обеспечивает собственную проводимость полупроводников. Собственную проводимость имеют, например, кремний и германий.

У диэлектриков ширина запрещенной зоны превышает 4 эВ. Для возбуждения электронов требуется очень значительная энергия, нагреванием такого возбуждения достичь невозможно, так как при этом кристалл либо расплавится, либо разрушится.

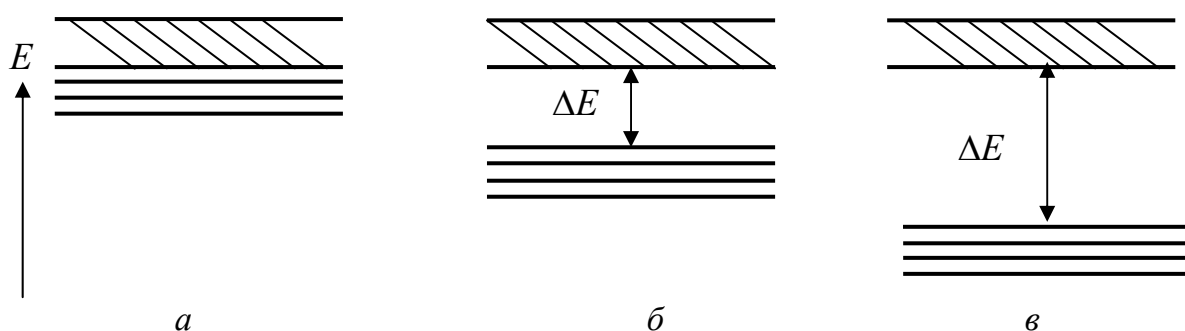


Рис. 3.27. Зонная структура металлов (а), полупроводников (б) и диэлектриков (в): верхняя зона – зона проводимости, нижняя – валентная зона

К диэлектрикам относятся многие вещества с ионными и молекулярными кристаллами, а также некоторые вещества с ковалентными кристаллами, например алмаз ($\Delta E = 5,1$ эВ) и кварц ($\Delta E = 5,2$ эВ).

3.2.6. Кристаллические решетки

Если вещество образует молекулы, полярные или неполярные, то его кристаллы обычно построены из молекул, т. е. имеют **молекулярную решетку**. Силы, действующие между молекулами, сравнительно слабые. Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют *малую*

твердость, низкие температуры плавления, плохую растворимость в воде. При обычных условиях это, как правило, газы или жидкости.

Среди простых веществ их всего 9: H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , P_4 и S_8 .

Среди сложных веществ это большинство органических веществ, которые находятся при обычных условиях в твердом состоянии.

Из неорганических соединений – это твердый CO_2 (сухой лед), вода (лед), твердые галогеноводороды и многие другие.

Для молекулярных веществ характерна следующая закономерность: вещества с большей молекулярной массой имеют более высокие температуры плавления и кипения.

Вещества с ионным типом связи часто образуют **ионные решетки**. Это, как правило, ионные проводники, растворяющиеся в полярных растворителях. Они **тугоплавки, малолетучи, сравнительно прочны**.

Если вещество не является ионным, но и не образует молекул, все связи оказываются одинаково прочными. Образуется **атомная кристаллическая решетка**. Вещества с атомной решеткой имеют **высокие температуры плавления, высокую прочность и твердость**. Они **практически нерастворимы в воде и других жидкостях**. Атомная решетка характерна для бора, углерода, кремния, германия, некоторых соединений этих элементов с другими (BN , SiO_2 и др.).

3.3. Водородные связи

Давно было замечено, что простейшие соединения водорода с легкими электроотрицательными элементами, например фтором или кислородом, отличаются от аналогичных соединений с тяжелыми элементами аномально высокими температурами кипения и плавления. На рис. 3.28 приведены кривые зависимости температур кипения простых водородных соединений p -элементов V–VII групп от номера периода.

Видно, что для них наблюдается последовательное повышение температуры кипения с ростом номера периода, но из нее заметно выпадают вода, фтороводород и аммиак. Экстраполяция температуры на графике дает $t_{кип}$ воды около -80 °С. То же происходит с теплотой плавления и испарения. Объяснение этим и другим фактам было дано русскими химиками Ильинским и Бекетовым в 80-х гг. XIX в. Они предположили, что между молекулами таких соединений существует особая, водородная, связь. Ее образование объясняется особыми свойствами атома водорода: катион H^+ , в отличие от других катионов, является элементарной частицей с резко отличающимися размерами (меньше обычных атомов в 10^5 раз) и высокой подвижностью.

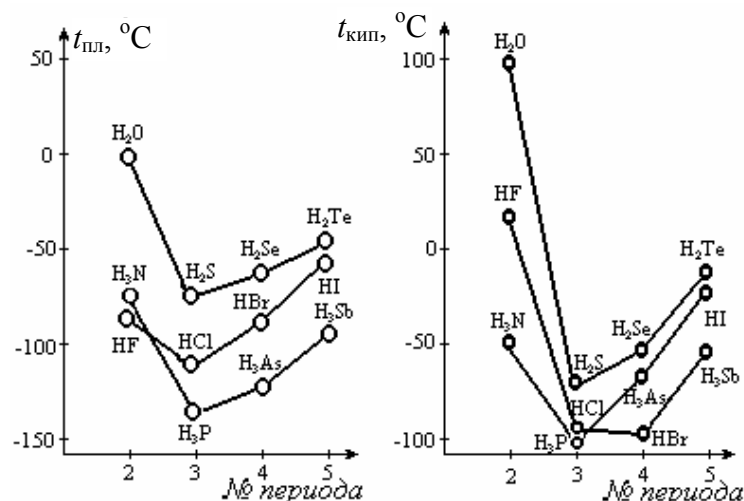
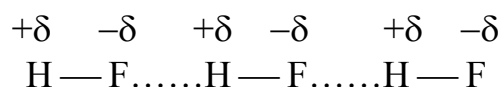


Рис. 3.28. Зависимость температуры плавления (а) и кипения (б) водородных соединений *p*-элементов V, VI и VII групп от № периода

Поэтому он может осуществлять связь между соседними атомами, если они несут на себе отрицательные заряды. Характер связи при этом близок к ионному. А так как $R_3^- \gg R_n^+$, то угол связи ЭНЭ равен 180° .

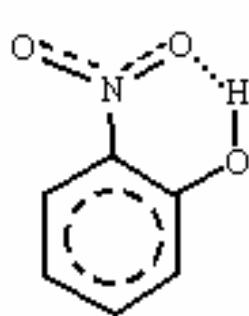


Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и более сложные ассоциаты. Последние могут иметь линейное, разветвленное или кольцевое строение. Ассоциация приводит к повышению температуры кипения, температуры плавления и теплоты парообразования, изменению растворяющей способности и т. д. Энергия водородной связи меньше, чем обычных ковалентных и ионных связей (обычно менее 40 кДж/моль). Она тем больше, чем больше электроотрицательность элемента. Так, энергия водородной связи $\text{H} \cdots \text{F}$ составляет около 40, связи $\text{H} \cdots \text{O}$ – 20, $\text{H} \cdots \text{N}$ – 8 кДж/моль. Обозначается такая связь обычно пунктиром.

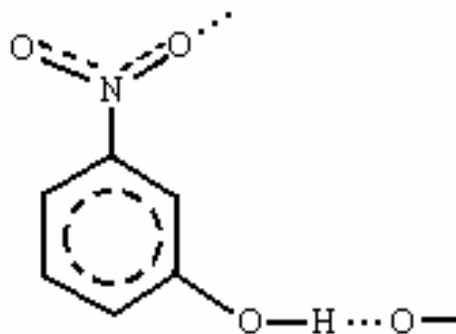
Все рассмотренные примеры относятся к межмолекулярным водородным связям. Нередко водородные связи объединяют части одной и той же молекулы, т. е. являются внутримолекулярными. Это характерно для многих органических веществ.

Следует отметить, что внутримолекулярные водородные связи, в отличие от рассмотренных межмолекулярных, понижают температуры и теплоты кипения и плавления веществ. Так, например, орто-нитрофенол, имеющий внутримолекулярную водородную связь, пла-

вится при 45 °С, а мета-нитрофенол, молекулы которого ассоциированы за счет межмолекулярной водородной связи, – при 97 °С:



орто-нитрофенол



мета-нитрофенол

Водородные связи имеют большое значение в живой и неживой природе. Например, построение белковых молекул, особые свойства воды, формируемые с участием водородных связей, обеспечивают само существование жизни на Земле.

3.4. Межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса

Так как вещества, состоящие из полностью насыщенных электронами молекул (с замкнутыми 8- и 18-электронными оболочками всех атомов, например CH_4 , N_2O_5) и не содержащие ионов (H_2 , Ar , N_2), при понижении температуры сжижаются и кристаллизуются, то очевидно, что между молекулами существуют какие-то нерассмотренные выше межмолекулярные взаимодействия. Эти силы были названы именем голландского физика Ван-дер-Ваальса, который внес большой вклад в изучение процессов конденсации газов. Было установлено, что эти силы имеют 3 составляющие.

Ориентационное взаимодействие. Оно проявляется, если вещество состоит из полярных молекул – диполей (диполь-дипольное взаимодействие). В результате беспорядочного теплового движения молекул при их сближении друг с другом диполи в веществе ориентируются с выигрышем энергии, см. рис. 3.29). Чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются и тем сильнее ориентационное взаимодействие. Такое взаимодействие характерно для полярных молекул (NH_3 , H_2O и др.).

Повышение температуры ослабляет это взаимодействие, так как тепловое движение нарушает взаимную ориентацию молекул. Притяжение полярных молекул быстро уменьшается с расстоянием между ними.

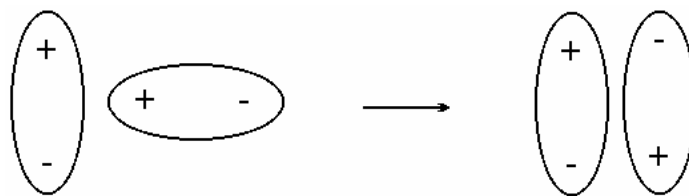


Рис. 3.29. Ориентация диполей

Индукционное взаимодействие. Оно осуществляется, в частности, между полярной и неполярной молекулой и обусловлено тем, что дипольные молекулы индуцируют в соседних молекулах диполи. Индуцированные диполи взаимодействуют между собой и другими диполями, что дает выигрыш в энергии. Энергия этого взаимодействия тем больше, чем больше поляризуемость молекул. Например, в H_2S это взаимодействие больше, чем в H_2O , так как поляризуемость S^{2-} больше, чем O^{2-} .

Дисперсионное взаимодействие. Это взаимодействие обусловлено тем, что каждый атом является диполем в любой момент времени, так как электрон и ядро являются противоположно заряженными частицами (мгновенный диполь). Если имеется несколько атомов поблизости, то их диполи ориентируются в пространстве («+» к «-») с выигрышем энергии. Такое взаимодействие характерно для любых атомов и молекул. Оно тем больше, чем более тяжелыми являются частицы (больше зарядов – больше взаимодействий). Дисперсионное взаимодействие наиболее универсальное, т. е. проявляется в любых случаях.

Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия составляет обычно около 10 кДж/моль. Наименьший вклад обычно вносит индукционное взаимодействие. В случае атомов (He, Ar и др.) и неполярных молекул (H_2 , N_2 и др.) наибольший вклад дает дисперсионное взаимодействие.

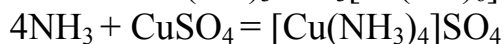
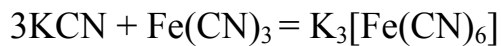
Все три вида взаимодействия возрастают с ростом молекулярной массы.

По сравнению с ковалентной связью ван-дер-ваальсово взаимодействие очень слабое. Так, если энергия, необходимая для диссоциации молекулы Cl_2 на атомы, составляет 243 кДж/моль, то энергия сублимации (возгонки) кристаллов Cl_2 составляет всего 25 кДж/моль.

3.5. Комплексные соединения

3.5.1. Определения, составные части и классификация

Комплексными называются соединения, которые можно рассматривать как образованные из более простых:

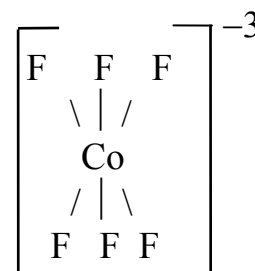
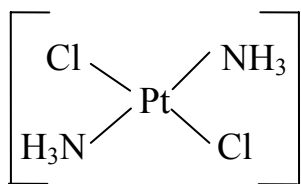


В квадратные скобки ставят собственно комплекс. Внутри скобок – внутренняя координационная сфера, а за скобками – внешняя.

Комплексы (комплексные, координационные соединения) – это молекулы или ионы, обладающие высокой симметрией, имеющие атом в центре симметрии – центральный атом, комплексообразователь, электронная валентность которого больше стехиометрической. Вокруг центрального атома располагаются атомы или группы атомов – **лиганды**, которые и образуют симметричную фигуру.

Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – квадрат с атомом Pt в центре ($V_{\text{стх.}} = 2$, $V_{\bar{e}} = 4$) и лигандами Cl и NH_3 ; $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – октаэдр с атомом Co в центре и лигандами F ($V_{\text{стх.}} = 3$, $V_{\bar{e}} = 6$).

В качестве лигандов выступают обычно анионы (F^- , Cl^- , CO_3^{2-}), нейтральные молекулы (H_2O , NH_3) и, очень редко, – катионы (например, NO^+).



Лиганды могут занимать одно, два, три и более мест вокруг центрального атома. Число мест, занимаемых лигандом, называется **ден-татностью**. Например, все приведенные выше лиганды занимают одно координационное место – они монодентатны. У этилендиамина ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) два координационных места (у атомов N), он – бидентатен; анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) – гексидентатен и т. д.

Число координационных мест вокруг центрального атома называется его **координационным числом** (4 и 6 в приведенных примерах).

В качестве центрального атома в комплексах обычно выступают катионы, иногда – атомы и редко – отрицательные ионы. Например, в приведенных выше комплексах – это катионы Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{2+} и Co^{3+} , в комплексе $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$ – нейтральный атом Ni; в комплексе $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ – отрицательный ион Co^- .

Комплексные соединения классифицируются **по составу и заряду** комплексов:

– катионные – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анионные – $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, нейтральные – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^0$;

– по кислотно-основным свойствам: кислоты – $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; соли – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$;

– по типу (составу) лигандов: гидросокомплексы – $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; аквакомплексы – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; ацидокомплексы (лиганды – анионы кислот) – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; комплексы смешанного типа – $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_4$.

Пример 6. Определите заряд комплексного иона, координационное число (к.ч.) и степень окисления комплексообразователя в соединениях:

а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) $\text{K}_2[\text{MoF}_8]$; в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$.

Решение. Координационное число комплексообразователя равно числу связей с лигандами, координированных вокруг него. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Заряды нейтральных молекул (H_2O , NH_3) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот. Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен по знаку. Отсюда:

Соединение	Заряд комплексного иона	к.ч. центр. атома	Степ. окисл. центр. атома
а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	–4	6	+2
б) $\text{K}_2[\text{MoF}_8]$	–2	8	+6
в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$	+3	6	+3

Названия комплексов строятся по общим правилам IUPAC : справа налево, лиганды – с окончанием -о, анионы – с окончанием -ат. Лишь некоторые молекулы-лиганды имеют особые названия, например H_2O и NH_3 называют «аква» и «амин» соответственно.

Пример 7. Дать названия следующим комплексным соединениям: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

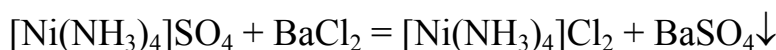
Решение. $\text{K}_3^+[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]^{-3}$ – комплекс анионного типа, поэтому название заканчивается суффиксом -ат. Степень окисления центрального атома указывают римскими цифрами в скобках – гексацианоферрат (III) калия;

$[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_6]^{+2}\text{SO}_4$ – комплекс катионного типа – сульфат гексааммин меди (II);

$[\text{Co}^{+3}\text{F}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ – нейтральный комплекс (неэлектролит) – центральный ион называют без указания его степени окисления – триакватрифторокобальт, так как фтор в соединениях всегда F^- .

3.5.2. Равновесие в растворах комплексных соединений

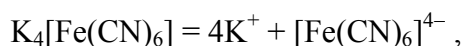
При диссоциации в растворах и многих химических реакциях комплекс сохраняется:



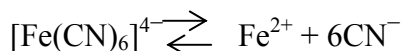
Обычно комплексные соединения в растворах диссоциируют на внешнюю и внутреннюю координационные сферы практически полностью по типу сильных электролитов (первичная диссоциация). Комплексные соединения обладают различной прочностью внутренней координационной сферы. Наряду с соединениями, внутренняя сфера которых отличается значительной прочностью и для которых диссоциация ничтожно мала, существуют соединения с крайне непрочной внутренней сферой. Растворы этих соединений практически не содержат комплексных ионов, так как они полностью диссоциируют на свои составные части (двойные соли). Диссоциация внутренней координационной сферы носит название *вторичной*, является обратимым процессом и проходит по типу слабых электролитов. Момент наступления равновесия характеризуется константой равновесия, которая в случае комплексного иона носит название *константы нестойкости* (K_H).

Пример 8. Напишите процессы диссоциации и выражение для константы нестойкости комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$.

Решение. Если комплексная соль гексацианоферрат (III) калия, являясь сильным электролитом, в водном растворе практически полностью диссоциирует на ионы внешней и внутренней сфер:



то комплексный ион диссоциирует в незначительной степени на составляющие его частицы:



Константа равновесия этой реакции в данном случае является константой нестойкости (K_H) комплекса:

$$K_H = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

Значения констант нестойкости различных комплексных ионов колеблются в широких пределах и могут служить мерой устойчивости комплекса.

Чем меньше значение K_H , тем более прочен данный комплекс.

Сравним, например, константы нестойкости и устойчивость ряда комплексов серебра: $[Ag(NO_2)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(S_2O_3)]^{3-}$ и $[Ag(CN)_2]^-$. Для них K_H — $1,3 \cdot 10^{-3}$; $5,7 \cdot 10^{-8}$; $2,5 \cdot 10^{-14}$ и $8,0 \cdot 10^{-21}$ соответственно. Следовательно, можно прийти к выводу, что наименее устойчивым из этих ионов является первый, а наиболее устойчивым — последний. Очевидно также, что при одной и той же молярной концентрации комплексного соединения концентрация ионов Ag^+ будет больше в растворе первого соединения и меньше — в растворе последнего.

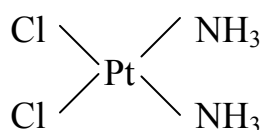
3.5.3. Изомерия комплексных соединений

Возможны различные типы изомеров комплексных соединений (изомерия – это такое явление, когда вещества, имеющие одинаковый состав, различаются строением и, следовательно, свойствами). В химии комплексных соединений это явление весьма распространено и является одной из причин многообразия комплексных соединений. Различают несколько видов изомерии:

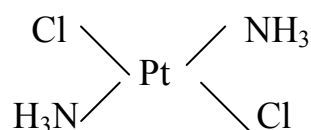
1. Ионизационная изомерия – различное распределение анионов между внутренней и внешней координационной сферами: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – красно-фиолетовый и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ – красный.

2. Координационная изомерия выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух разных комплексообразователей. Например, для солей с комплексными анионом и катионом: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

3. Геометрическая (цис-транс)-изомерия – для комплексов с разными лигандами:



цис-изомер



транс-изомер

Кроме того, известны и другие виды изомерии. Изомерия имела большое значение для установления геометрии комплексов ещё до появления физических методов её определения, так как количество изомеров для каждой геометрии точно известно, а определить это количество можно чисто химическими методами.

3.5.4. Химическая связь в комплексных соединениях

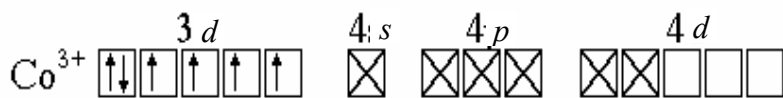
Для объяснения образования и свойств комплексных соединений в настоящее время применяется теория валентных связей (ВС), теория кристаллического поля (ТКП) и теория молекулярных орбиталей (МО). Мы ограничимся методом ВС.

Теория ВС для комплексных соединений. Пространственная структура комплексных частиц может быть объяснена с позиций метода (ВС). Согласно этому методу связь между центральным атомом и лигандами образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия: лиганд – донор, а центральный атом – акцептор электронной пары. При этом ковалентная σ -связь образуется в результате перекрывания вакантной орбитали центрального атома или иона комплексообразователя

с заполненными, т. е. содержащими неподеленные пары электронов, орбиталями лигандов. Максимально возможное число σ -связей определяет координационное число комплексообразователя. Поскольку при одинаковых лигандах образующиеся σ -связи равноценны, то образование комплексной частицы сопровождается гибридизацией акцепторных орбиталей комплексообразователя. Критерием для определения типа гибридизации могут служить опытные данные о магнитных свойствах образующихся комплексов.

Пример 9. Определить пространственную структуру и устойчивость комплексных ионов: а) парамагнитного $[\text{CoF}_6]^{3-}$; б) диамагнитного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Решение. а) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – координационное число Co равно шести, степень окисления (ω) Co = +3; электронное строение атома Co $\dots 3d^7 4s^2$, иона Co^{3+} $\dots 3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$; для F $\dots 2s^2 2p^5$, для иона F^- $\dots 2s^2 2p^6$.

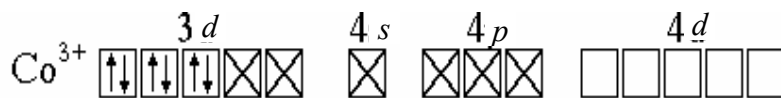


(Крестом обозначена неподеленная пара электронов от лиганда – иона F^-).

Из показанной схемы ВС следуют выводы:

- Co^{3+} – акцептор шести электронных пар;
- АО Co^{3+} гибридизованы, тип гибридизации sp^3d^2 – октаэдрический;
- комплекс имеет 4 неспаренных электрона, он парамагнитен;
- комплекс **внешнеорбитальный**, так как в образовании донорно-акцепторных связей принимают участие внешние $4d$ -АО ($3d$ -АО – внутренние) орбитали. Использование внешних d -орбиталей требует затраты энергии, поэтому комплекс неустойчив;

б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – координационное число Co равно шести, степень окисления (ω)Co = +3. Электронное строение NH_3 таково, что каждая молекула имеет неподеленную электронную пару, за счет которой эта молекула будет донором. Так как комплекс диамагнитен, то все шесть d -электронов спарены, поэтому схему ВС для этого комплекса можно изобразить так:



Из этой диаграммы следуют выводы:

- Co^{3+} – акцептор шести электронных пар;
- АО (Co^{3+}) гибридизованы по типу d^2sp^3 – они образуют октаэдр;
- комплекс диамагнитен, все электроны спарены;
- комплекс **внутриорбитальный**, так как акцепторами являются внутренние $3d$ -атомные орбитали, он устойчивее, чем внешнеорбитальный.

Из приведенных примеров видны следующие особенности применения теории ВС к комплексам:

1. Для построения схемы ВС используются атомы и ионы с зарядом, соответствующим степени окисления.

2. Для образования химической связи не используются электроны центрального атома; используются лишь его пустые АО и электронные пары лигандов. (Однако возможен дополнительный учет дативного взаимодействия между парами d -электронов металла и пустыми, акцепторными, орбиталями лигандов).

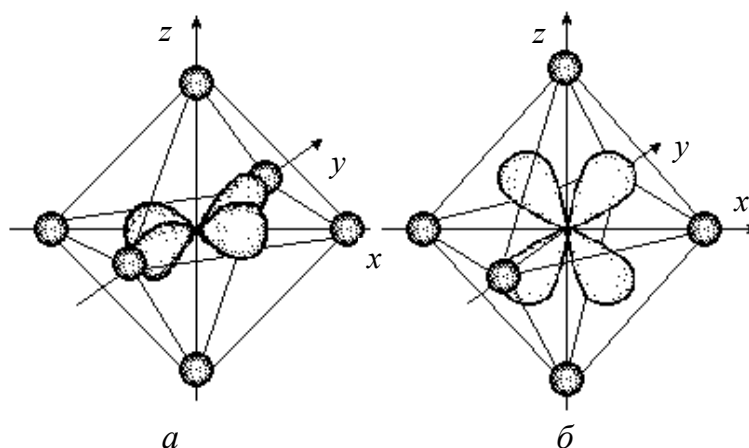
3. Вопрос о расположении электронов на d -АО (и вопрос о магнитных свойствах) в теории ВС не решается, используются экспериментальные данные или данные других теорий (например, теория кристаллического поля – ТКП).

4. В методе ВС вопросы геометрии комплекса, гибридизации АО, устойчивости решаются по схемам ВС.

Теория кристаллического поля для комплексов (ТКП). В этой теории рассчитывается электростатическое взаимодействие d - электронов центрального атома с лигандами, которые рассматриваются как точечные отрицательные заряды. Электроны центрального атома и лиганды, естественно, отталкиваются; таким образом, в ТКП учитывается дополнительное отталкивательное (разрыхляющее) взаимодействие (в отличие от ТВС, где рассматривается только связывание). Основное, связывающее, взаимодействие в ТКП рассчитывают как чисто электростатическое, что не дает хороших результатов и поэтому обычно не используется.

При наличии ионных лигандов, например Cl^- или SCN^- , электростатическое взаимодействие осуществляется между положительным зарядом на металлическом центре и отрицательным зарядом на каждом лиганде. Если же лигандами являются нейтральные молекулы, например H_2O или NH_3 , отрицательные концы этих полярных молекул, где находятся неподеленные электронные пары, оказываются направленными в сторону металлического центра. Однако в то же время лиганды отталкиваются друг от друга, поскольку они несут одинаковые заряды или поскольку отрицательные концы молекулярных диполей направлены к одному и тому же центру.

Хотя способность образовывать комплексы присуща ионам всех металлов, наиболее многочисленные и интересные комплексы образуют переходные (d) элементы. Уже давно стало понятно, что магнитные свойства и окраска комплексов переходных металлов связана с наличием d -электронов на атомных орбиталях металла. Пять d -орбиталей по разному располагаются в пространстве относительно атомного ядра. Орбиталь d_{z^2} сконцентрирована вдоль оси Z , орбиталь $d_{x^2-y^2}$ – вдоль осей X и Y (обозначим эти орбитали d_γ), тогда как орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (орбитали d_ϵ) расположены по биссектрисам между осями (см. рис. 3.30).

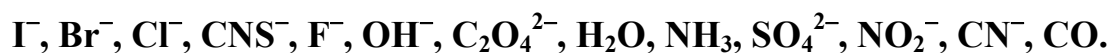

 Рис. 3.30. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xz} (б) в октаэдрическом поле лигандов

В свободном атоме или ионе все пять d -орбиталей одного и того же уровня имеют одинаковую энергию, т. е. они пятикратно вырождены. Если этот ион (атом) поместить в центре сферы, то на все пять d -орбиталей будет действовать одинаковая сила отталкивания. В результате отталкивание между этой сферой и d -электронами приведет к возбуждению d -уровня, однако вырождение не снимается (см. рис. 3.31).

Рассмотрение геометрии взаимного расположения d -орбиталей и лигандов показывает, что в случае тетраэдрического комплекса d_e -электроны отталкиваются сильнее, чем d_{γ} ; в случае октаэдрического комплекса – обратная картина; кроме того, взаимодействие (отталкивание) АО в тетраэдре слабее, чем в октаэдре.

В комплексах другой геометрии каждую d -АО нужно рассматривать отдельно (см. табл. 3.8 и рис. 3.31).

Важное значение в ТКП имеет расстояние между d -АО, которое образуется в результате взаимодействия их с лигандами и которое носит название *параметр расщепления* (Δ). С его помощью можно оценить выигрыш в энергии относительно сферического поля в комплексе с определенной геометрией. Параметр расщепления зависит от силы поля лигандов и заряда центрального иона, – он возрастает с ростом этих характеристик. По силе поля лиганды располагают в ряд, который называют **спектрохимическим**:



Для катионов металлов первого переходного ряда (от Sc до Zn) от I^- до H_2O – лиганды слабого поля, а от NH_3 и далее – сильного поля.

Сила поля лигандов влияет на размещение электронов на d -орбиталях: лиганды сильного поля делают расщепление настолько большим, что электроны в первую очередь занимают нижние АО, спариваясь на

них, и лишь после этого – верхние. Лиганды слабого поля дают небольшое расщепление (Δ_p) и электроны располагаются на d -АО так же, как в свободном ионе.

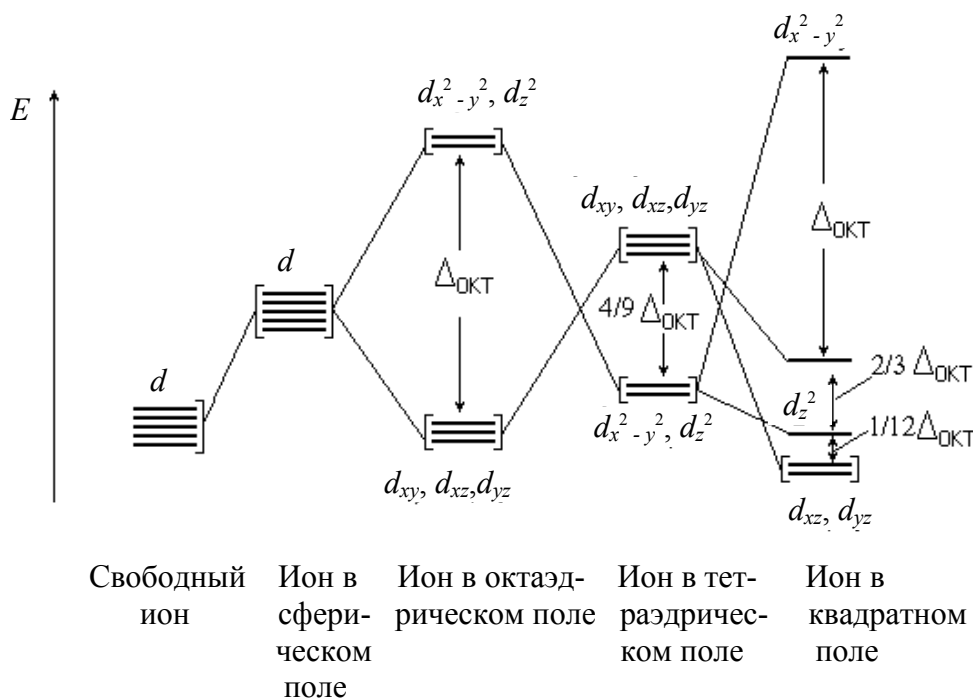


Рис. 3.31. Влияние электрического поля зарядов на d -АО при их тетраэдрическом и сферическом расположении

Таблица 3.8

Расщепление d -АО центрального атома кристаллическим полем разной симметрии

Геометрия и тип гибридизации	Октаэдр d^2sp^3 , sp^3d^2	Тетраэдр sp^3 , sd^3	Квадрат sp^2d , d_2p^2	Тригон. бипирамида sp^3d	Квадратн. пирамида d^4s , d^2p^3 , d^2sp^2 , d^4p
Расщепление d -АО	d_{xy} d_{xz}, d_{yz} $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ d_{xz}, d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$ d_{xy} d_{z^2} d_{xz} d_{yz}	d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy} d_{xz} d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} d_{xy} d_{xz} d_{yz}

Например, в октаэдрических комплексах элементов первого переходного ряда распределение электронов представлено в табл. 3.9.

Из приведенной схемы видно, что распределение электронов по *d*-АО зависит от силы поля лигандов для средней части ряда – конфигураций от d^4 до d^7 . При другой геометрии комплекса ситуация меняется; в частности, в конфигурации d^8 квадратный комплекс с лигандами сильного поля не имеет неспаренных электронов, т. е. диамагнитен (табл. 3.9).

Распределение электронов по *d*-АО влияет на устойчивость комплексов: наиболее устойчивы (при прочих равных условиях) комплексы с заполненными и наполовину заполненными подуровнями. Например, комплекс с электронной конфигурацией d^6 в октаэдрическом комплексе устойчив в сильном поле лигандов (см. рис. 3.25) и неустойчив в слабом ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ устойчив, а $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ неустойчив). По этой причине, в частности, устойчивы квадратные комплексы для конфигурации d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) при большом Δ .

Таблица 3.9

Распределение *d*-электронов в октаэдрических комплексах

Конфигурация <i>d</i> -АО	d^1	d^2	d^3	d^4	
Расщепление <i>d</i> -АО	d_γ — — d_ϵ \uparrow — —	— — \uparrow \uparrow —	— — \uparrow \uparrow \uparrow	— — \uparrow — $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	\uparrow — \uparrow \uparrow \uparrow
Ионы	Sc^{2+} Ti^{3+}	Ti^{2+} V^{3+}	V^{2+} Cr^{3+}	Cr^{2+}	Mn^{3+}
Сила поля лиганда	сильное и слабое	сильное и слабое	сильное и слабое	сильное поле	слабое поле

Продолжение табл. 3.9

d^5		d^6		d^7
d_γ — — \uparrow \uparrow	\uparrow \uparrow	— — \uparrow \uparrow	\uparrow \uparrow	\uparrow —
d_ϵ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow	\uparrow \uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Fe^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}
сильное поле	слабое поле	сильное поле	слабое поле	сильное поле

Окончание табл. 3.9

d^7	d^8	d^9	d^{10}
$d_{\gamma} \uparrow \text{ —}$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$d_{\varepsilon} \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
Ni^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
слабое поле	сильное и слабое поле	сильное и слабое поле	сильное и слабое поле

Таким образом, ТКП объясняет многие свойства комплексов, связанных с заполнением электронами «внутренних» d -АО: устойчивость, теплота реакций, магнитные свойства; она успешно предсказывает спектры (цветность) комплексов; в частности, очевидно, что комплексы, в которых центральный атом имеет пустые или занятые наполовину d -АО, будут цветными, так как расщепление орбиталей (Δ) находится в пределах энергий видимого света (бесцветными же будут лишь комплексы для конфигураций d^0 и d^{10}).

Недостатком ТКП является то, что она плохо учитывает основной вклад в энергию связей, имеющих обычно донорно-акцепторную природу. Поэтому одновременное применение двух теорий – ТВС и ТКП – дает взаимно дополняющие сведения.

Теория молекулярных орбиталей (ТМО) позволяет получить более богатую информацию о строении и свойствах комплексов (она, в частности, объясняет спектрохимический ряд, что не делает ТКП). Однако ТМО больше подходит для качественных описаний и оценок, поэтому здесь не рассматривается.

Пример 10. Ионы Al^{3+} , Zn^{2+} и Co^{2+} находятся в октаэдрическом окружении лигандов. Какой из этих ионов может поглощать видимый свет и вследствие этого представляется нам окрашенным?

Решение. Ион Al^{3+} имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$. Поскольку у него нет внешних d -электронов, он не окрашен.

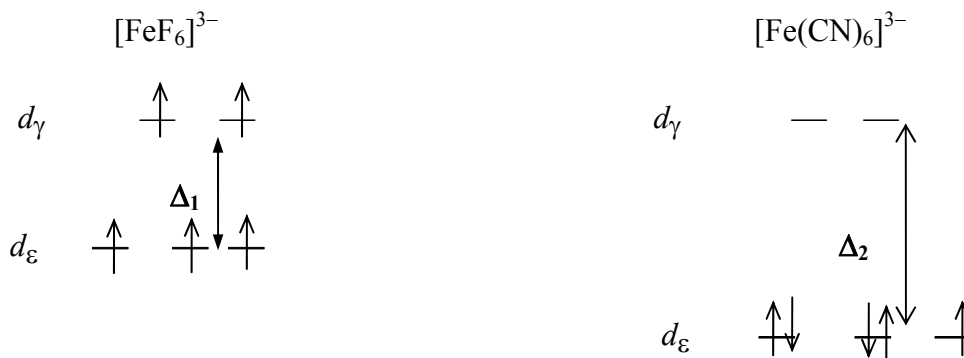
Ион Zn^{2+} имеет электронную конфигурацию $\dots 3d^{10}$. В этом случае все $3d$ -орбитали заняты электронами. Орбитали d_{γ} не могут принять электрон, возбуждаемый с нижнего энергетического уровня орбиталей d_{ε} (см. табл. 3.9, рис. 3.31). Поэтому комплексы Zn^{2+} тоже бесцветны.

Ион Co^{2+} имеет электронную конфигурацию $\dots 3d^7$. В этом случае возможно перемещение одного d -электрона с нижнего энергетического уровня орбиталей d_{ε} на верхний энергетический уровень орбиталей d_{γ} . Поэтому комплексы иона Co^{2+} окрашены.

Пример 11. Рассмотрите с помощью теории ВС и ТКП комплексы $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, сравните их свойства.

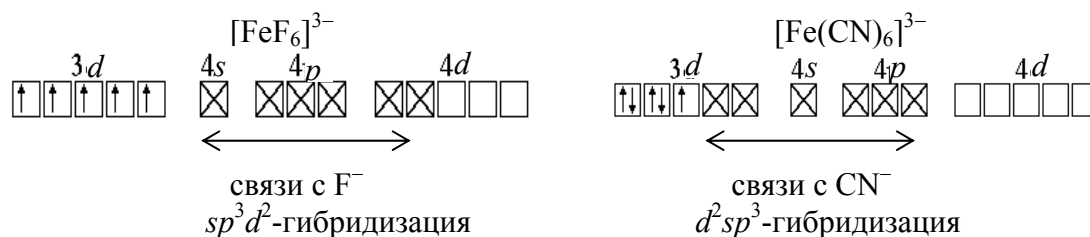
Решение. Оба комплекса образованы ионом $Fe^{3+} \dots 3d^5 4s^0 4p^0 4d^0$. Используем сначала метод ТКП. В ионе $[FeF_6]^{3-}$ железо (+3) имеет к.ч. = 6, октаэдрическое строение; F^- – лиганд слабого поля.

В случае $[Fe(CN)_6]^{3-}$ к.ч. = 6, октаэдр, но лиганд CN^- – сильного поля. Поэтому схемы ВС будут разные:



Из схем следует, что оба комплекса парамагнитны, но в первом из них 5 неспаренных электронов, а во втором – 1; оба комплекса цветные. Второй комплекс устойчивее первого, так как все электроны находятся на нижних $d\varepsilon$ -АО.

Рассмотрим эти комплексы с точки зрения метода ВС. Примем во внимание, что в первом комплексе 5, а во втором – 1 неспаренный электрон. Поэтому схемы ВС для них будут разные:



Из схем видно, что первый комплекс внешнеорбитальный, неустойчивый, а второй – внутриорбитальный, устойчивый.

Раздел 4

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

4.1. Определения. Первый закон термодинамики

Важнейшая особенность химических реакций связана с тем, что их протекание сопровождается изменениями энергии. Большая часть энергии, производимая в современном мире, получается в результате химических реакций, главным образом при сжигании угля, нефтепродуктов и природного газа. Таким образом, в химии приходится иметь дело и с веществом, и с энергией. Вопросами изменения энергии занимается **термодинамика** – наука, которая изучает следующие вопросы:

1. Переходы энергии из одной формы в другую.
2. Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, зависимость их от условий протекания.
3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.

Химические реакции обычно сопровождаются выделением или поглощением энергии в различных формах: световая, электрическая, тепловая.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, зависимость их от состава и строения реагентов и от условий проведения реакций, называется термохимией.

В термодинамике для изучения выделяют термодинамическую **систему** – совокупность тел, выделенную из окружающего пространства и являющуюся объектом исследования.

Чаще всего имеют дело с **закрытыми системами**, которые не обмениваются с внешней средой веществом, но обмениваются энергией. Если же нет обмена и энергией, то это – **изолированная система**.

Системы могут отличаться количеством фаз.

В **гомогенной** системе все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, в одной фазе.

В **гетерогенной** системе вещества находятся в различных агрегатных состояниях, нескольких фазах.

Фаза – это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Для характеристики состояния системы используются такие измеримые свойства, как масса (m), температура (T), объем (V), давление (P), концентрация (C) и др. – **термодинамические параметры**.

На основании этих простых параметров можно определить другие, более сложные, переменные величины, которые также используются для характеристики состояния системы и тех изменений, которые в ней происходят, – **термодинамические функции**. Часть таких функций являются **функциями состояния**. Это такие функции, которые зависят от начальных и конечных параметров и не зависят от пути процессов. Таковыми являются внутренняя энергия и некоторые другие функции.

Другие термодинамические функции, например тепловые эффекты (Q) и работа, совершаемая системой (A), не являются функциями состояния.

Внутренняя энергия (U) – это функция состояния, которая характеризует полный запас энергии системы. Ее абсолютную величину нельзя определить, однако на практике достаточно знать изменение энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров системы во времени, называется **термодинамическим процессом**.

Процессы при постоянной температуре называют **изотермическими**, при постоянном объеме – **изохорными**, при постоянном давлении – **изобарными**.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает **первый закон термодинамики**:

$$Q = \Delta U + A; \quad A = p\Delta V. \quad (4.1)$$

Первый закон термодинамики является формой выражения **закона сохранения энергии**. Согласно этому закону энергия не исчезает и не возникает, она переходит из одной формы в другую в строго определенных, всегда эквивалентных количествах. В данном случае тепловая энергия расходуется на изменение внутренней энергии и на работу системы против внешних сил или на работу внешних сил над системой.

Для изохорного процесса уравнение (4.1) запишется в виде

$$Q_V = \Delta U.$$

Для изобарного процесса

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Обозначая $(U + pV) \equiv H$, (4.2)

получим функцию H , которая носит название **энтальпия** процесса. Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (4.3)$$

Изменение энтальпии (ΔH) – тепловой эффект изобарно- изотермической реакции.

Поскольку значение ΔH определяется разностью H_2 и H_1 и не зависит от пути и способа проведения процесса, энтальпия является функцией состояния системы (так же, как и U).

4.2. Тепловые эффекты химических реакций

Тепловой эффект реакции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой в результате протекания химической реакции. Это может быть $\Delta H (P, T = \text{const})$ или $\Delta U (V, T = \text{const})$.

Если в результате реакции теплота выделяется, т. е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется **экзотермической**.

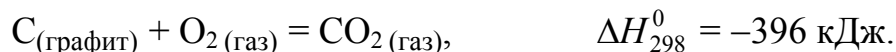
Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т. е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называются **эндотермическими**.

Как и другие функции состояния, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль.

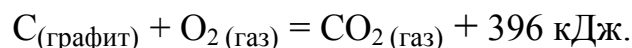
Обычно функции системы определяют при **стандартных условиях**, в которые, кроме параметров стандартного состояния, входит стандартная температура $T = 298,15 \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Температуру указывают в виде нижнего индекса (ΔH_{298}^0).

4.2.1. Термохимические уравнения

Термохимические уравнения реакций – уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ. Обычно в качестве теплового эффекта берут $Q_p = \Delta H$ – изменение энтальпии реакции (при постоянных P и T) или для изохорных реакций – изменение внутренней энергии ΔU . Например,



Тепловой эффект можно записать в уравнении реакции



В настоящее время первая форма записи употребляется чаще.

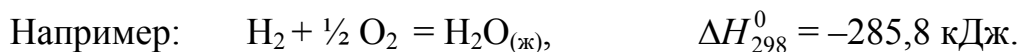
Особенности термохимических уравнений:

- Тепловой эффект зависит от массы реагирующего вещества, поэтому его обычно рассчитывают на один моль вещества. В связи с этим в термохимических уравнениях можно использовать **дробные коэффициенты**.

циенты. Например, для случая образования одного моля хлороводорода термохимическое уравнение записывается так:



- Тепловые эффекты зависят от агрегатного состояния реагентов; оно указывается в термохимических уравнениях индексами: **ж** – жидкое, **г** – газообразное, **т** – твердое или **к** – кристаллическое, **р** – растворенное.

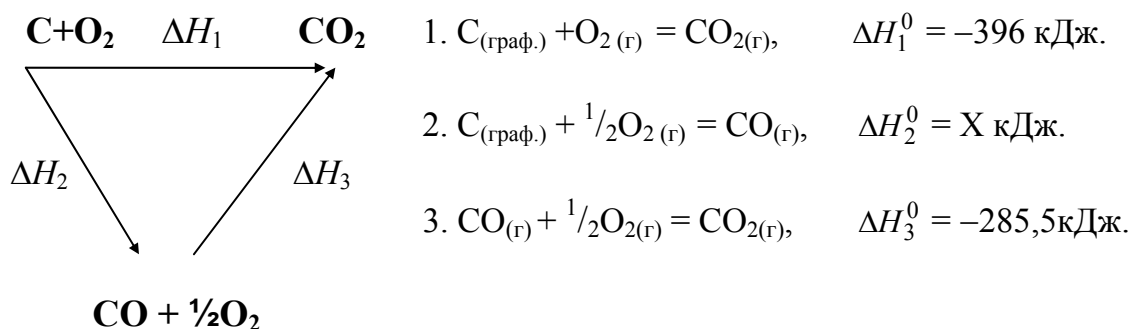


- С термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия (их можно складывать, вычитать, умножать на любые коэффициенты вместе с тепловым эффектом).

Термохимические уравнения более полно, чем обычные, отражают происходящие при реакции изменения: они показывают не только качественный и количественный состав реагентов и продуктов, но и количественные превращения энергии, которыми данная реакция сопровождается.

4.2.2. Термохимические расчеты. Закон Гесса и его следствия

В основе термохимических расчетов лежит закон, открытый российским ученым Гессом Г. И. (1841 г.). Суть его в следующем: **тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.** Это, в частности, значит, что термохимические реакции можно складывать вместе с их тепловыми эффектами. Например, образование CO_2 из углерода и кислорода можно представить следующей схемой:



Все эти три процесса находят широкое применение в практике. Как известно, тепловые эффекты образования CO_2 (ΔH_1) и горения CO (ΔH_3) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования CO (ΔH_2) экспериментально измерить невозможно, так как при горении углерода в условиях недостатка кислорода образуется смесь CO и CO_2 . Но теплоту образования CO можно рассчитать.

Из закона Гесса следует, что $\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$. Следовательно,

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_3^0 = -396 - (-285,5) = -110,5 \text{ (кДж)}.$$

Очевидно, пользуясь законом Гесса, можно находить теплоту реакций, которые невозможно определить экспериментально.

Согласно следствию из закона Гесса **тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов):**

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H_f^0_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H_f^0_{\text{реагентов}}, \quad (4.4)$$

где n – количество вещества; ΔH_f^0 – **стандартная энтальпия (теплота) образования вещества.**

Тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, определенный при стандартных условиях, называется стандартной энтальпией образования этого вещества ($\Delta H_{\text{образ}}^0$ или ΔH_f^0 кДж/моль).

Так как абсолютную энтальпию вещества определить невозможно, то для измерений и расчетов необходимо определить начало отсчета, т. е. систему и условия, для которых принимается значение $\Delta H = 0$. В термодинамике в качестве начала отсчета принимают состояния простых веществ в их наиболее устойчивых формах при обычных условиях – в стандартном состоянии.

Например: $\Delta H_f^0(\text{O}_2) = 0$, но $\Delta H_f^0(\text{O}_3) = 142,3$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования определены для многих веществ и проведены в справочниках (см. табл. 4.1).

Согласно выражению (4.4) для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект определяется как

$$\Delta H_{298 \text{ х.р.}}^0 = (c\Delta H_f^0 C + d\Delta H_f^0 E) - (a\Delta H_f^0 A + b\Delta H_f^0 B).$$

Второе следствие закона Гесса относится к органическим веществам. **Тепловой эффект реакции с участием органических веществ равен сумме теплот сгорания реагентов за вычетом теплот сгорания продуктов.**

При этом теплота сгорания определяется в предположении полного сгорания: углерод окисляется до CO_2 , водород – до H_2O , азот – до N_2 .

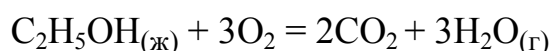
Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется **теплотой сгорания этого вещества** ($\Delta H_{\text{сг}}^0$). При этом очевидно, что теплоты сгорания O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 принимаются равными нулю.

Таблица 4.1

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/ моль	Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/ моль
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кр})$	-1676,0	50,9	-1582,0	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{кр})$	-1140,6	281,0	-1059,0
$\text{BaO}(\text{кр})$	-558,1	70,3	-528,4	$\text{CuO}(\text{кр})$	-162,0	42,6	-129,4
$\text{BeO}(\text{кр})$	-598,0	14,1	-581,6	$\text{CuCl}_2(\text{ж})$	-227,6	210,9	-244,6
$\text{BeCO}_3(\text{кр})$	-982,0	67,3	-944,8	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-285,8	70,08	-237,3
$\text{C}(\text{графит})$	0	5,7	0	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-241,8	188,7	-228,6
$\text{Cl}_2(\text{г})$	0	222,9	0	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$	-814,2	156,9	-690,3
$\text{CaO}(\text{кр})$	-635,5	39,7	-604,2	$\text{HCl}(\text{ж})$	-166,9	56,5	-131,2
$\text{CaH}_2(\text{кр})$	-188,7	42,0	-149,8	$\text{HCl}(\text{г})$	-91,8	186,7	-94,8
$\text{CaCO}_3(\text{кр})$	-1206,9	92,9	-1128,8	$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	-21,0	205,6	-33,8
$\text{O}_2(\text{г})$	0	205,0	0	H_2	0	130,5	0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-986,6	76,1	-896,8	$\text{NH}_3(\text{г})$	-46,2	192,5	-16,7
CH_4	-74,9	186,2	-50,8	NO	90,3	210,6	86,6
C_2H_4	52,3	219,4	68,1	NO_2	33,0	240,5	51,5
C_2H_6	-89,7	229,5	-32,9	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр})$	-314,2	94,5	-203,2
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	82,9	269,2	129,7	$\text{P}_2\text{O}_5(\text{кр})$	-1492	114,5	-1348,8
C_2H_2	226,8	200,8	209,2	$\text{SO}_3(\text{ж})$	-439,0	122,1	-368,1
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$	-103,85	269,9	–	Fe	0	27,2	0
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	–	126,8	–	$\text{FeO}(\text{кр})$	-264,8	60,7	-244,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$	-235,3	–	–	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр})$	-1117,1	146,2	-1014,2
CO	-110,5	197,5	-137,1	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр})$	-822,2	89,9	-740,3
CO_2	-393,5	213,6	-394,3	$\text{Ti}(\text{кр})$	0	30,6	0
$\text{CS}_2(\text{г})$	115,3	–	–	$\text{TiO}_2(\text{кр})$	-943,9	50,3	-888,6

Например, теплоту сгорания этанола



можно рассчитать по уравнению (4.4)

$$\Delta H_{\text{сг}}^0 = \Delta H_{\text{сг}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\Delta H_{f,(\text{CO}_2)}^0 + 3\Delta H_{f,(\text{H}_2\text{O})}^0 - \Delta H_{f,(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}^0.$$

Подставляя данные из табл. 4.1, получаем стандартную теплоту сгорания этанола

$$\Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2(-393,5) + 3(241,8) - (-277,7) = -1234,7 \text{ кДж/моль.}$$

Значения теплот сгорания приведены в справочниках.

Пример 1. Определить тепловой эффект реакции дегидратации этанола, если $\Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = -1422,8$; $\Delta H_{\text{ср}}^0(\text{H}_2\text{O}) = 0$; $\Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1234,7$ (кДж/моль).

Решение. Запишем реакцию $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Согласно второму следствию определяем тепловой эффект реакции по теплотам сгорания, которые приведены в справочнике:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298 \text{ к.р}}^0 &= \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= -1234,7 + 1422,8 = 188,1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

В технике для характеристики тепловых качеств отдельных видов топлива обычно используют их **теплотворную способность**.

Теплотворной способностью топлива называется тепловой эффект, который соответствует сгоранию единицы массы (1 кг) для твердых и жидких видов топлива или единицы объема (1 м³) для газообразного топлива (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Теплотворная способность и состав некоторых распространенных видов топлива

Топливо	Содержание, %			Теплотворная способность, кДж/г
	углерод	водород	кислород	
Антрацит	82	1	2	31
Бензин	85	15	0	48
Водород	0	100	0	141
Древесный уголь	100	–	–	34
Природный газ	70	23	–	49
Сырая нефть	85	12	–	45

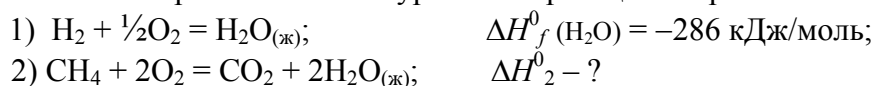
Водород является наиболее эффективным химическим энергоносителем для энергетики, транспорта и технологии будущего, поскольку имеет очень высокую теплотворную способность (табл. 4.2), его относительно легко транспортировать, а при его сгорании образуется только вода, т. е. он является «чистым» горючим, не вызывает загрязнения воздуха. Однако его широкому использованию в качестве источника энергии мешает слишком малое содержание водорода в природе в свободном состоянии. Большую часть водорода получают разложением воды или углеводородов. Но такое разложение требует большого расхода энергии, причем на практике (из-за тепловых потерь на получение во-

дорода) приходится затратить больше энергии, чем ее потом можно будет получить. В перспективе, если удастся создать большие и дешевые источники энергии (например, в результате развития техники получения ядерной или солнечной энергии), часть ее будет использоваться на получение водорода.

С помощью закона Гесса и его следствий можно определять многие величины, в том числе не определяемые экспериментально, если соответствующую неизвестной величине реакцию можно получить, складывая другие реакции с известными характеристиками.

Пример 2. Исходя из теплоты сгорания CH_4 ($\Delta H_{\text{сг}}^0 = -890$ кДж/моль) и H_2 ($\Delta H_{\text{сг}}^0 = -286$ кДж/моль), вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 % водорода и 40 % метана.

Решение. Запишем термохимические уравнения реакций сгорания:



$$\Delta H_f^0 = H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4) = -393 - 2 \cdot 286 + 75 = -890 \text{ кДж/моль}.$$

1 м³ газа содержит 600 л H_2 и 400 л CH_4 , что составляет $\frac{600}{22,4}$ моль H_2 и $\frac{400}{22,4}$ моль CH_4 . Теплотворная способность газа составит

$$286 \cdot \frac{600}{22,4} + 890 \cdot \frac{400}{22,4} = 23550 \text{ кДж/м}^3.$$

Пример 3. Используя данные табл. 4.1, рассчитать тепловой эффект реакции сгорания этилена: $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение. Из табл. 4.1 выписываем значения энтальпий образования веществ, участвующих в реакции (в кДж/моль):

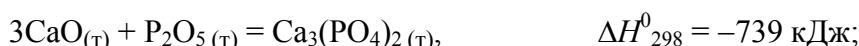
$$\Delta H_f^0 \text{CO}_2 = -393,5; \quad \Delta H_f^0 \text{C}_2\text{H}_4 = 52,3; \quad \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} = -241,8.$$

Напомним, что энтальпия образования простых веществ равна нулю.

Согласно следствию из закона Гесса (4.4)

$$\begin{aligned} \Delta H_{298 \text{ х.р}}^0 &= \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H_f^0 \text{прод} - \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H_f^0 \text{исх} = \\ &= 2\Delta H_f^0 \text{CO}_2 + 2\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} - \Delta H_f^0 \text{C}_2\text{H}_4 = \\ &= 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-241,8) - 52,3 = -1322,9 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 4. Исходя из теплового эффекта реакции



определить энтальпию образования ортофосфата кальция.

Решение. По следствию из закона Гесса

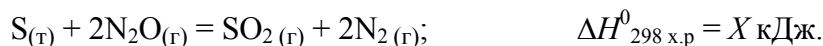
$$\Delta H_{298 \text{ х.р}}^0 = \Delta H_f^0 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - (3\Delta H_f^0 \text{CaO} + \Delta H_f^0 \text{P}_2\text{O}_5).$$

Из табл. 4.1 $\Delta H_f^0(\text{CaO}) = -635,5$; $\Delta H_f^0(\text{P}_2\text{O}_5) = -1492$ (кДж/моль);

$$\Delta H_f^0 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = -739 + 3 \cdot (-635,5) - 1492 = -4137,5 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 5. Написать термохимическое уравнение реакции сгорания твердой серы в N_2O , если известно, что при сгорании 16 г серы выделяется 66,9 кДж тепла (предполагается, что при измерении теплоты температура продуктов снижается до температуры реагентов, равной 298 К).

Решение. Чтобы записать термохимическое уравнение, надо рассчитать тепловой эффект реакции



По условию задачи известно, что при сгорании 16 г серы выделяется 66,9 кДж, а в реакции участвует 32 г серы. Составляем пропорцию

$$\begin{array}{rcl} 16 \text{ г} & - & 66,9 \text{ кДж} \\ 32 \text{ г} & - & X \text{ кДж} \end{array} \quad X = 133,8 \text{ кДж.}$$

Таким образом, термохимическое уравнение записывается так:



(Так как тепло выделяется, реакция экзотермическая, $\Delta H^0 < 0$).

Пример 6. Какое количество теплоты выделится при соединении 5,6 л водорода с хлором (н. у.), если энтальпия образования хлористого водорода равна $-91,8$ кДж/моль (температура продуктов и реагентов равна 25°C).

Решение. $\Delta H^0_f(\text{HCl}) = -91,8$ кДж/моль, это значит, что при образовании одного моля HCl из простых веществ выделяется 91,8 кДж тепла, что соответствует термохимическому уравнению

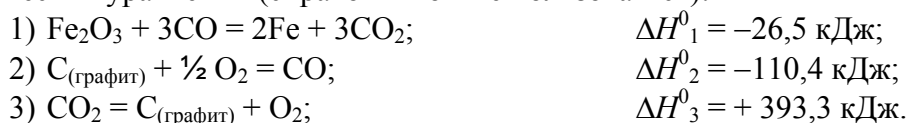


Из уравнения видно, что для получения одного моля HCl расходуется 0,5 моль H_2 , т. е. $0,5 \cdot 22,4 \text{ л} = 11,2 \text{ л}$. Составляем пропорцию

$$\begin{array}{rcl} 11,2 \text{ л} & - & 91,8 \text{ кДж} \\ 5,6 \text{ л} & - & X \end{array} \quad X = 45,19 \text{ кДж.}$$

Ответ: выделится 45,19 кДж тепла.

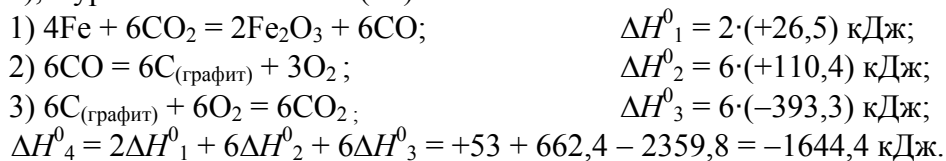
Пример 7. Определить энтальпию образования оксида железа (III), исходя из трех термохимических уравнений (справочником не пользоваться):



Решение: Запишем уравнение, тепловой эффект которого нужно определить:



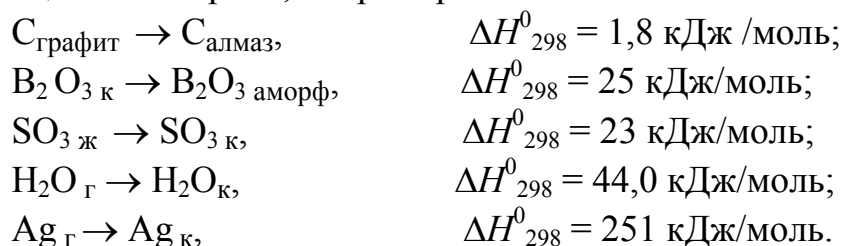
Чтобы из первых трех уравнений получить четвертое, надо уравнение 1 умножить на (-2) , а уравнения 2 и 3 – на (-6) и сложить:



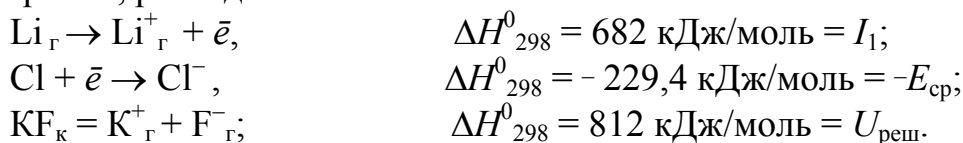
Отсюда $\Delta H^0_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,2$ кДж/моль.

4.2.3. Тепловые эффекты некоторых превращений

Некоторые **фазовые переходы** сопровождаются выделением или поглощением энергии, например:



Стандартные энтальпии таких переходов зависят от типа перехода: наименьшие значения характерны для перехода из одной кристаллической модификации в другую (замена одних связей другими), а наибольшие – для испарения (разрыв связей). Для **химических реакций** вообще возможны самые разнообразные величины ΔH : от отрицательных значений, составляющих несколько тысяч (для горения органических веществ), до +800 кДж/моль. Кроме обычных химических реакций, можно рассматривать такие процессы, как ионизация, присоединение электронов, распад на ионы:

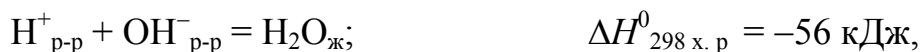


Энтальпии этих реакций носят специальные названия: энергия ионизации, сродство к электрону атомов и энергия кристаллической решетки.

Очень многие реакции изучаются и проводятся в растворах. В этом случае необходимо учитывать реальное состояние растворенных реагирующих веществ. Так, взаимодействие растворов KBr и AgNO₃ сводится к ионной реакции



Взаимодействие любых сильных кислот с любыми сильными основаниями описывается реакцией



т. е. расчеты нужно проводить с использованием энтальпий образования взаимодействующих ионов Ag⁺_р, Br⁻_р, H⁺_р, OH⁻_р и т. д. В этих расчетах для реакций в растворах также необходимо определить точку отсчета. В качестве таковой берут энтальпию образования H⁺_р, т. е. $\Delta H^0_f(\text{H}^+_{\text{р}}) = 0$. Энтальпию образования других ионов определяют относительно этой величины; они также табулированы и приводятся в справочниках.

4.3. Направление химических реакций

При изучении химических процессов очень важно оценить возможность или невозможность их протекания при данных условиях, т. е. направление возможного протекания процесса, и количественно определить величину химического сродства веществ (стремление веществ к взаимодействию).

Первое начало термодинамики – закон сохранения энергии – не указывает направление химической реакции, ее возможность, полноту протекания, а это представляет собой основную задачу при исследовании любого процесса.

Самопроизвольный процесс протекает без затраты энергии извне (смешение газов, передача тепла от горячего тела холодному, вода стекает с крыши). Многие химические реакции также протекают самопроизвольно, например: образование ржавчины на металлах, растворение соли в воде и т. д.

Движущей силой любого процесса является стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией. Уменьшение энергии системы может быть связано как с уменьшением тепловой энергии, так и с увеличением «беспорядка» в системе.

4.3.1. Энтропия

Классической термодинамикой рассматриваются системы, состоящие из множества структурных единиц (порядка постоянной Авогадро). Эти частицы находятся в состоянии непрерывного движения – совершают линейные движения, вращения, колебания, внутренние движения в частицах. Эти движения определяют все термодинамические функции и параметры систем. В термодинамике движения микрочастиц характеризуют специальной функцией – **термодинамической вероятностью системы W** (так как само движение частиц имеет вероятностный характер); говорят, что эта функция является характеристикой **беспорядка системы**.

Под беспорядком системы понимают количество различных возможных перемещений ее частей, не изменяющих состояние системы в целом, – **термодинамическую вероятность W** (число микросостояний, которые определяют данное макросостояние). W состояния системы, состоящей всего из 10 молекул газа, равно примерно 10000, а ведь только в 1 см³ газа содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул (н. у.).

Величина W обычно огромна и неудобна для использования, поэтому в термодинамике обычно используют другую функцию:

$$S = R \cdot \ln W \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}) \text{ – уравнение Больцмана,}$$

называемую **энтропией** (здесь R – универсальная газовая постоянная). Произведение $\Delta S \cdot T$ – энергия, связанная с изменением беспорядка в системе – **энтропийный фактор**.

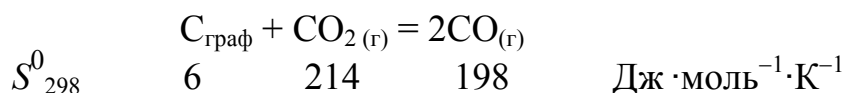
Энтропию веществ, как и их энтальпию образования, принято относить к стандартным условиям, при этом энтропию обозначают S^0_{298} и называют стандартной энтропией. Значения стандартных энтропий для некоторых веществ также приведены в табл. 4.1.

В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение энтропии (ΔS), но и абсолютное значение энтропии (S).

Энтропия является функцией состояния системы, т. е. ее изменение в различных процессах не зависит от пути. Изменение энтропии реакции можно находить как разность сумм продуктов и реагентов, аналогично энтальпии и внутренней энергии:

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод}} \cdot S^0_{\text{прод}} - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot S^0_{\text{реагентов}} \quad (4.5)$$

Например, для реакции



$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = 2S^0_{298}(\text{CO}) - S^0(C_{\text{графит}}) - S^0_{298}(\text{CO}_2) = 2 \cdot 198 - 6 - 214 = 176 \text{ Дж/К.}$$

Практически важны следующие качественные закономерности:

1. Наибольшую энтропию имеют газы, значительно меньшую – жидкие и твердые вещества (см. табл. 4.1). Поэтому если при реакции увеличивается количество газообразных веществ, то увеличивается и энтропия системы. Так, например, при прохождении реакции



стандартная энтропия системы возрастает на 160 Дж/моль·К.

2. Связь энтропии с агрегатным состоянием можно показать на следующем примере:

Вещество	$\text{Br}_{2(\text{ж})}$	$\text{Br}_{2(\text{г})}$	$\text{I}_{2(\text{к})}$	$\text{I}_{2(\text{г})}$
S^0 Дж/(моль·К)	152,3	245,35	116,7	260,6

3. Энтропия простых твердых веществ слабо зависит от порядкового номера элемента.

4. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии. Например:

вещество	O	O ₂	O ₃
S^0 Дж/(моль·К)	161	205	238,8

Это связано с электронным строением: чем тяжелее структурная единица, тем больше в ее составе электронов и больше состояний, в которых она может находиться.

5. Энтропия часто возрастает при растворении твердого или жидкого вещества и уменьшается при растворении газа в жидкости:

Вещество	NaCl _т	NaCl _р	CH ₃ OH _ж	CH ₃ OH _р
S_{298}^0	72,4	115,4	127,0	132,3

Увеличение S связано с увеличением подвижности частиц и занимаемого ими объема, а уменьшение – с образованием новых связей и, следовательно, ограничением свободы перемещений.

Энтропия и термодинамическая вероятность системы – важнейшие понятия термодинамики, в них устанавливается связь между микро- и макросостояниями системы. Поэтому неудивительно, что именно через эти понятия формулируется **основной (второй) закон термодинамики: в изолированной системе самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).**

4.3.2 Энтальпийный и энтропийный факторы. Энергия Гиббса

Если процесс протекает так, что $\Delta H = 0$ (изолированная система), то изменение энтропии становится его единственной движущей силой. Причем чем выше температура, тем сильнее проявляется энтропийный фактор ($T\Delta S$).

При условии $\Delta S = 0$ единственной движущей силой химической реакции является убыль энтальпии – **энтальпийный фактор – ΔH** .

Таким образом, в химических реакциях одновременно проявляются две тенденции:

1) стремление системы к образованию связей в результате взаимного притяжения частиц, что приводит к увеличению порядка и сопровождается понижением энергии системы;

2) стремление к диссоциации сложных частиц на простые, увеличению числа частиц, увеличению беспорядка и возрастанию энтропии.

Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется **энтальпийным фактором** процесса и количественно выражается через ΔH . Вторая характеризуется **энтропийным фактором** и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию, т. е. $T\Delta S$.

Если эти тенденции уравновешивают друг друга, то $\Delta H = T\Delta S$.

При неравенстве этих величин их разность может служить мерой химического сродства реагентов:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.6)$$

Она носит название энергии Гиббса.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$) (вторая формулировка II закона термодинамики).

Из уравнения (4.6) вытекает, что наибольшее сродство веществ друг к другу проявляется в реакциях, протекающих с $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$.

Чем меньше величина $\Delta G_{\text{х.р.}}^0$, тем дальше система находится от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособная.

Изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{х.р.}}$) в результате химической реакции можно найти по стандартным энергиям Гиббса образования веществ (ΔG_f^0) (табл. 4.1):

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta G_{f \text{ прод}}^0 - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot \Delta G_{f \text{ реагентов}}^0. \quad (4.7)$$

При этом ΔG_f^0 простых веществ так же, как ΔH_f^0 и ΔU_f^0 , равны нулю.

Таким образом, критерий направления процессов можно записать так:
равновесие – $\Delta G = 0; \quad \Delta H = T \cdot \Delta S$
(реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении);
самопроизвольный процесс

в прямом направлении $\Delta G < 0; \quad \Delta H - T \cdot \Delta S < 0;$

не может протекать в прямом направлении

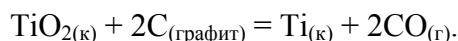
(возможен обратный процесс) $\Delta G > 0; \quad \Delta H - T \cdot \Delta S > 0.$

Переход ΔG через ноль можно определить из соотношения

$$\Delta H = T_{\text{равн}} \cdot \Delta S. \quad \text{Отсюда} \quad T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (4.8)$$

Таким образом, энергия Гиббса зависит от характера реакции (значения ΔH и ΔS), а для многих реакций и от температуры. Зная величины ΔH и ΔS , можно рассчитать ΔG и, соответственно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции, а также влияние температуры на направление процесса.

Пример 8. Пользуясь данными табл. 4.1, установить возможность или невозможность восстановления диоксида титана в стандартных условиях по реакции

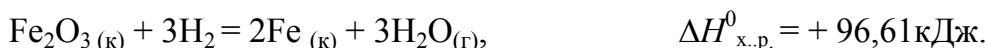


Решение. В табл. 4.1 находим значения ΔG^0_f (в кДж/моль) для TiO_2 (–888,6) и CO (–137,1). Используя уравнение (4.7), рассчитываем $\Delta G^0_{\text{x.p.}}$:

$$\Delta G^0_{\text{x.p.}} = 2\Delta G^0_f(\text{CO}) - \Delta G^0_f(\text{TiO}_2) = 2 \cdot (-137,1) - (-888,6) = 614,4 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta G^0_{\text{x.p.}} > 0$, восстановление TiO_2 при 298 К невозможно. Согласно закону сохранения энергии для обратного процесса окисления титана оксидом углерода $\Delta G^0 = -614,4$ кДж, т. е. обратный процесс возможен.

Пример 9. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S^0 = 0,1387$ кДж/моль·К? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции по (4.6):

$$\Delta G^0_{\text{x.p.}} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = 55,28 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру согласно уравнению (4.8), при которой $\Delta G = 0$ (состояние равновесия); Тогда

$$\Delta H^0 = T \cdot \Delta S^0, \quad \text{отсюда} \quad T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К.}$$

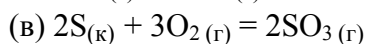
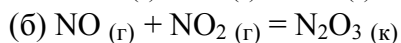
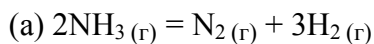
Следовательно, при температуре примерно 696,5 К начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . («Примерно» потому, что при решении задачи мы не учитываем слабую зависимость ΔH и ΔS от температуры). Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример 10. При некоторой температуре T эндотермическая реакция $\text{A} \rightarrow \text{B}$ практически идет до конца. Определить знак ΔS реакции.

Решение. То, что реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, указывает на то, что $\Delta G < 0$. Так как реакция эндотермическая, то $\Delta H > 0$. Из уравнения (4.6)

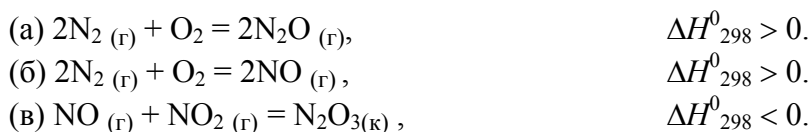
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{следует, что } \Delta S^0 \text{ должна быть } > 0.$$

Пример 11. Не проводя расчётов, определить, какие из перечисленных процессов возможны в изолированной системе:



Решение. В изолированной системе ($\Delta H = 0$) критерием самопроизвольного протекания процесса является увеличение энтропии. Учитывая, что газообразные вещества имеют большую энтропию, чем жидкие и твердые, заключаем, что с увеличением энтропии протекает реакция (а) (из 2 моль газа получается 4 моль). Реакции (б) и (в) протекают в обратном направлении (в реакции (б) из газообразных веществ получилось кристаллическое, а реакция (в) сопровождается уменьшением объема газа).

Пример 12. Указать, какие из реакций образования оксидов азота и при каких температурах (высоких или низких) могут протекать самопроизвольно в стандартных условиях:



Решение. (а) определим изменение энтропии: так как количество газа уменьшается с трех молей до двух, энтропия уменьшается и $\Delta S < 0$. Возможность протекания реакции определяется энергией Гиббса ($\Delta G < 0$). Из анализа уравнения (4.6) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что при $\Delta H^0 > 0$ и $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$ при любых температурах, т. е. эта реакция невозможна при любых температурах;

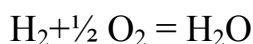
(б) аналогично реакции (а);

(в) для этой реакции энтропия уменьшается, так как из газообразных веществ получается кристаллическое, т. е. $\Delta S < 0$. Если $\Delta H^0 < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна при достаточно низких температурах, при этом величина ΔH^0 будет превышать по абсолютному значению член $T\Delta S$ и ΔG будет меньше 0.

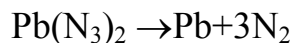
4.4. Химическое равновесие

Многие химические реакции не протекают до конца, т. е. исходные реагенты не полностью превращаются в продукты. Такие реакции начинают протекать в одном направлении, затем за счет взаимодействия продуктов реакции идут в обратном направлении, т. е. являются двусторонними. Их называют *химически обратимыми*.

Химические реакции могут быть практически необратимыми и совершенно необратимыми. Например, реакция



практически необратима; лишь при температурах в несколько тысяч градусов вода распадается на H_2 и O_2 . Примером совершенно необратимых реакций является разложение взрывчатых веществ, для которых $\Delta S > 0$ при $\Delta H < 0$, т. е. $\Delta G < 0$ при любых температурах:



Необратимости способствуют такие условия, при которых один из продуктов является малорастворимым и выпадает в осадок, либо образуется в виде газообразного вещества, удаляемого из системы, либо является слабодиссоциирующим в реакционной среде веществом.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия, в котором силы, вызывающие процесс, уравновешиваются.

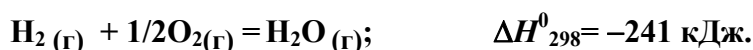
Химическим равновесием называют не изменяющееся во времени при постоянном давлении, объеме и температуре состояние системы, содержащей вещества, способные к взаимодействию.

Как было показано в разделе 4.3.2, при некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются, т. е. $\Delta H = T\Delta S$. В этом случае $\Delta G = 0$, что является **термодинамическим условием химического равновесия**. Существуют различные виды равновесных состояний.

Истинное (устойчивое, термодинамическое) **равновесие** системы характеризуется неизменностью во времени. При этом система изменяет состояние соответственно внешним воздействиям и его характеристики (например, концентрации) не зависят от того, с какой стороны система подходит к равновесию. Устойчивое равновесие является *динамическим*. Равновесное состояние сохраняется во времени не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

Стационарным называют равновесие системы, которое поддерживается за счет внешнего воздействия, например путем постоянного давления реагентов и удаления продуктов.

Кажущееся (метастабильное, заторможенное) равновесие отличается тем, что для него выполняется только один признак – неизменность во времени. Например, смесь H_2 и O_2 может практически бесконечно находиться в неизменном, метастабильном состоянии. Однако это не истинное равновесие, так как, раз начавшись (от искры или действия платинового катализатора, который при этом химически не изменяется), процесс взаимодействия идет быстро и практически до конца с выделением тепла:

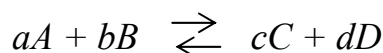


4.4.1. Константа равновесия

Количественной характеристикой равновесного состояния является величина, называемая **константой равновесия** (K_p). В состоянии равновесия состав системы не меняется, т. е. концентрации реагентов и продуктов реакции остаются постоянными (они называются *равновесными*).

В 1864 г. норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали **закон действующих масс (ЗДМ)**: *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ (реагентов) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при $T = \text{const}$, является величиной постоянной.*

Например, для обратимой реакции



закон действующих масс имеет вид

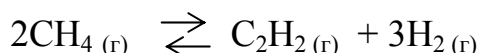
$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (4.9)$$

или, если вещества – газы,

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (4.10)$$

где $[A]$, $[B]$ и т. д. – равновесные концентрации веществ (моль/л); P_A , P_B и т. д. – парциальные давления газов.

Например, для реакции



закон действующих масс имеет вид

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4}^2} \quad \text{или} \quad K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4]^2}.$$

Если все реагенты газообразны и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между K_p и K_c можно выразить уравнением

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (4.11)$$

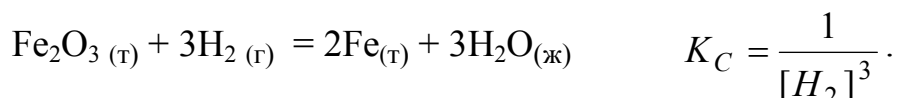
где Δn – изменение числа молей газов в результате реакции; так что для рассматриваемой реакции

$$\Delta n = (1 + 3) - 2 = 2 \quad \text{и} \quad K_p = K_c (RT)^2.$$

Константа равновесия обладает тем свойством, что она **не зависит от концентрации** реагентов и продуктов. Это значит, что увеличение концентрации одного из веществ приводит к такому изменению концентрации других веществ, что константа равновесия остается неизменной. Если увеличить $[A]$, то $[B]$ уменьшится, а $[C]$ и $[D]$ увеличатся. В то же время константа равновесия зависит от температуры: с увеличением температуры она увеличивается для эндотермических и уменьшается для экзотермических реакций.

В выражение ЗДМ включаются только концентрации растворов, концентрации или давления газов; конденсированные вещества в собст-

венной фазе ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, KCl_{T} и т. п.) в формулу не включаются. Например, для реакции



Так как Fe_2O_3 , Fe и H_2O – конденсированные вещества, то равновесие реакции зависит только от концентрации H_2 .

Константа равновесия – важнейшая термодинамическая характеристика реакции. По величине константы равновесия (K_p) можно судить о степени протекания реакции. При очень большом значении K равновесие реакции сильно сдвинуто вправо (в сторону продуктов), а при очень низком значении K реакция протекает в очень незначительной степени и равновесная смесь содержит преимущественно реагенты. Кроме того, по величине K можно вычислять концентрации реагентов и продуктов при достижении равновесия и, как будет показано ниже, ΔG реакции.

4.4.2. Свободная энергия и константа равновесия

Для любого химического процесса общее соотношение между изменением свободной энергии при стандартных условиях ΔG^0 и изменением свободной энергии при любых других условиях определяется выражением

$$\Delta G_{\text{T}} = \Delta G^0_{\text{T}} + RT \ln Q, \quad (4.12)$$

где $R = 8,31$ Дж/моль·К; Q – произведение концентраций, которое определяется формулой (4.9), но для неравновесных концентраций.

В состоянии равновесия $\Delta G_{\text{T}} = 0$, а Q должна совпадать с истинной константой равновесия K , тогда формула (4.12) преобразуется:

$$\Delta G^0_{\text{T}} = -RT \cdot \ln K_p, \quad \text{или} \quad \Delta G^0_{\text{T}} = -2,3RT \cdot \lg K_p. \quad (4.13)$$

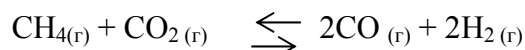
Выражения (4.12)–(4.13) носят название уравнений Вант-Гоффа.

Если стандартное состояние определено при 298 К, то уравнение (4.13) может быть записано в следующем виде:

$$K_p = \exp - \frac{\Delta G^0_{298}}{RT}. \quad (4.14)$$

Рассчитав величину ΔG^0_{298} химической реакции, можно определить константу равновесия. Из уравнения (4.13) следует, что если величина ΔG^0 отрицательна, то $\lg K$ должен быть положительным, что, в свою очередь, означает, что $K > 1$. И наоборот, если $\Delta G^0 > 0$, то $K < 1$.

Пример 13. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:



Запишите закон действия масс для этой реакции.

Решение: Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG_{298}^0 или $K_c = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4] [\text{CO}_2]}$ прямой реакции. Последнее выражение и есть ЗДМ. Значения ΔG_{298}^0 соответствующих веществ приведены в табл. 4.1. Зная, что значения ΔG_f^0 для простых веществ, находящихся в устойчивых, при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, а значения ΔG_f^0 (в кДж/моль) для CO_2 (-394,3), CH_4 (-50,8) и CO (-137,1), используя уравнение (4.7), рассчитываем $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$:

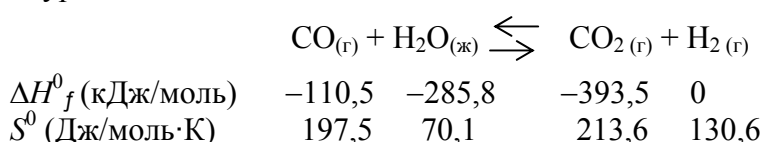
$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{x.p.}}^0 &= 2 \Delta G_f^0 (\text{CO}) - \Delta G_f^0 (\text{CH}_4) - \Delta G_f^0 (\text{CO}_2) = \\ &= 2 \cdot (-137,1) - (-50,8 - 394,3) = +170,9 \text{ кДж} = 170900 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением (4.14)

$$K_p = \exp -\frac{\Delta G_{298}^0}{RT} = \exp -\frac{170900}{8,31 \cdot 298} \approx 10^{-37}.$$

То, что $\Delta G > 0$, а $K_p \ll 1$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298 \text{ К}$ и равенстве давлений взятых газов $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм рт. ст. или 1 атм.). Самопроизвольно при этих условиях будет протекать обратная реакция, так как для нее $\Delta G = -170,9 \text{ кДж}$, а $K_p \approx 10^{37}$.

Пример 14. На основании стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий веществ (см. табл. 4.1) вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



Запишите закон действующих масс и вычислите K_p .

Решение: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S$, ΔH и ΔS находим по уравнениям (4.4) и (4.5):

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = (-393,5 + 0) - (-110,5 - 285,8) = +2,80 \text{ кДж};$$

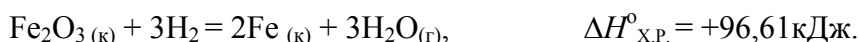
$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = (213,6 + 130,6) - (197,5 + 70,1) = 0,0766 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = +2,80 - 298 \cdot 0,0766 = -20,0 \text{ кДж};$$

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}]} = \exp \frac{-\Delta G^0}{RT} = \exp \frac{20000}{8,31 \cdot 298} = 10^{3,46}.$$

Концентрация $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ принимается равной 1 и не включена в ЗДМ, т. к. это конденсированное состояние.

Пример 15. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



Запишите закон действующих масс для этой реакции. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S^0 = 0,1387 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ? Каково значение K_p при этой температуре?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = 55,28 \text{ кДж.}$$

ЗДМ для этой реакции, с учетом агрегатного состояния веществ, $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3}$.

В то же время

$$\begin{aligned} K &= \exp \frac{-\Delta G_{\text{х.р.}}^0}{RT} = \exp \frac{-\Delta H_{\text{х.р.}}^0}{RT} \cdot \exp \frac{S_{\text{х.р.}}^0}{R} = \\ &= \exp \left(\frac{-96610}{8,31 \cdot 298} \right) \cdot \exp \left(\frac{138,7}{8,31} \right) = \exp \frac{-55280}{8,31 \cdot 298} = 10^{-9,6}. \end{aligned}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$. При этом $\Delta H^0 = T\Delta S^0$, отсюда

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К.}$$

Следовательно, при температуре примерно 696,5 К начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . («Примерно» потому, что при решении задачи мы не учитываем слабую зависимость ΔH и ΔS от температуры, а также то обстоятельство, что условие $K < 1$ означает не полное отсутствие реакции, а лишь малую степень её протекания). Иногда эту температуру называют температурой начала реакции. Подставляя в выражение для K значение $T = 696,5 \text{ К}$, убеждаемся, что $K=1$.

Это значит, что за температуру начала реакции принята температура, при которой $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2]$.

Пример 16. Константа равновесия системы $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при некоторой температуре равна 40. Определить, какая часть водорода и иода (%) перейдет в HI, если исходные концентрации этих веществ одинаковы и составляют 0,01 моль/л, а $[\text{HI}]_{\text{исх}} = 0$.

Решение. При решении подобных задач используется стехиометрическое уравнение реакции. Обозначим через X расход водорода к моменту наступления равновесия. Следовательно, равновесная концентрация H_2 составит $[\text{H}_2]_{\text{р}} = (0,01 - X)$. Так как I_2 расходуется столько же, сколько и H_2 (по уравнению на 1 моль H_2 расходуется 1 моль I_2), то $[\text{I}_2]_{\text{р}} = (0,01 - X)$. Из уравнения видно, что к моменту равновесия HI получается в 2 раза больше, чем расходуется H_2 , следовательно, $[\text{HI}]_{\text{р}} = 2X$. Запишем выражение для константы равновесия и подставим числовые значения равновесных концентраций:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,01-x) \cdot (0,01-x)} = 40.$$

Уравнение имеет два корня: $X_1 = 0,0146$; $X_2 = 0,0076$. Из двух значений X следует выбрать то, которое отвечает условию задачи. Исходные концентрации H_2 и I_2 равны $0,01$ моль/л. Таким образом, x не может иметь значение больше $0,01$ и решение имеет одно значение $-0,0076$ моль/л. Таким образом, из $0,01$ моль H_2 и I_2 прореагировало $0,0076$ моль, что составляет 76% .

Пример 17. В системе $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ равновесные концентрации веществ составляют $[CO_2]_p = 0,3$; $[CO]_p = 0,2$; $[COCl_2]_p = 1,2$ моль/л. Вычислить константу равновесия системы и исходные концентрации CO и Cl_2 .

Решение. Найдем константу равновесия, подставив числовые значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO] \cdot [Cl_2]} = \frac{1,2}{0,3 \cdot 0,2} = 20.$$

Исходная концентрация реагента равна сумме равновесной и израсходованной к моменту равновесия. Из уравнения реакции видно, что для образования 1 моль $COCl_2$ расходуется по 1 моль CO и Cl_2 . Следовательно,

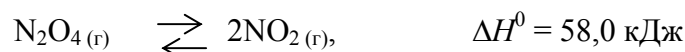
$$[CO]_{исх} = [CO]_p + [CO]_{изр} = 0,2 + 1,2 = 1,4 \text{ моль/л.}$$

$$[Cl_2]_{исх} = [Cl_2]_p + [Cl_2]_{изр} = 0,3 + 1,2 = 1,5 \text{ моль/л.}$$

4.4.3. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Химическое равновесие, отвечающее минимуму энергии Гиббса ($\Delta G = 0$), является наиболее устойчивым состоянием системы при данных условиях. Изменение условий равновесия может его нарушить, в результате чего реакция начинает протекать в прямом или обратном направлении (при этом говорят, что равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакции). Через некоторое время система вновь становится равновесной с новыми равновесными концентрациями всех реагирующих веществ. Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: **если на систему, находящуюся в равновесии, подействовать извне, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет это воздействие.** Этот принцип вытекает из уравнений закона действия масс (4.9) и Вант-Гоффа (4.13) для константы равновесия. Проиллюстрируем принцип смещения равновесия на следующих примерах.

Пример 18. В каком направлении должно смещаться равновесие реакции



при: а) добавлении N_2O_4 ; б) удалении NO_2 ; в) повышении давления; г) увеличении температуры?

Решение. Согласно принципу Ле Шателье:

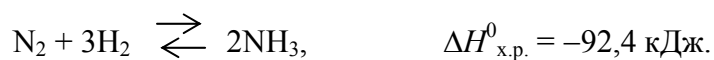
а) при добавлении N_2O_4 равновесие должно сместиться в направлении реакции, в результате которой концентрация этого вещества должна уменьшиться, т. е. в сторону прямой реакции (\rightarrow);

б) при удалении NO_2 из системы равновесие будет смещаться в направлении того процесса, в результате которого образуется дополнительное количество NO_2 (вправо \rightarrow);

в) при повышении давления равновесие смещается в направлении процесса, идущего с уменьшением объема (уменьшения числа молекул газа), т. е. в сторону обратного процесса (\leftarrow);

г) при повышении температуры равновесие смещается в направлении реакции, идущей с поглощением теплоты (эндотермической, $\Delta H > 0$), т. е. вправо (\rightarrow).

Пример 19. Определите, как изменится константа равновесия рассматриваемой реакции при изменении температуры:



Решение. Процесс синтеза аммиака является экзотермическим ($\Delta H^0 < 0$). Следовательно, согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной реакции, т. е. в сторону образования дополнительных количеств реагентов (N_2 , H_2). При этом K уменьшается. При понижении температуры K увеличивается, а равновесие смещается в направлении роста концентрации аммиака.

Это обстоятельство имеет важное практическое значение. Для получения аммиака с достаточно большой скоростью необходимо вести процесс при повышенных температурах. Однако при этом K уменьшается, это означает уменьшение выхода аммиака. Чтобы скомпенсировать этот недостаток, приходится прибегать к высоким давлениям, поскольку повышение давления смещает равновесие в сторону образования аммиака (\rightarrow), что согласуется с принципом Ле Шателье (уменьшается объем газов, так как уменьшается количество газа с четырех до двух молей).

Раздел 5

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

5.1. Основные понятия и представления

Термодинамика изучает только состояния систем, она не проследживает подробно путь реакции, поэтому она определяет лишь потенциальную **возможность** ее протекания в определенном направлении. В уравнениях термодинамики нет такой величины, как время, поэтому она не может описать скорости процессов. Скорость реакции прямо не связана со значением энергии Гиббса (ΔG). Например, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды



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

Кинетика – наука о скоростях и механизмах процессов. Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций.

Скорость химической реакции ($V_{\text{х.р}}$) есть изменение концентрации какого-либо реагента или продукта в единицу времени:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} (\Delta t \rightarrow 0) = \frac{dC}{dt}, \text{ моль/л}\cdot\text{с} \text{ или } 1/\text{см}^3\cdot\text{с}. \quad (5.1)$$

При этом скорости изменения концентраций всех продуктов и реагентов однозначно связаны между собой. Для реакции

$$aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$$

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \dots = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \dots \quad (5.2)$$

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

Механизм химической реакции удобно описывать с помощью **кривых потенциальной энергии (КПЭ)** в координатах энергия (E) – путь

реакции (q) (на самом деле реакция описывается **поверхностью потенциальной энергии** – ППЭ в многомерном пространстве координат всех атомов системы).

На рис. 5.1 показана схематично КПЭ для реакции **реагент** → →**продукт** (кривая 1). Видно, что ход реакции описан максимально подробно; на КПЭ есть минимумы (реагенты и продукты) и максимум – для промежуточного переходного состояния. Такие максимумы – энергетические барьеры (E_a) на пути реакции, причем они разные для прямой и обратной реакции, так что

$$\vec{E}_a - \bar{E}_a = \Delta H_{\text{а реакции}} \quad (5.3)$$

Здесь E_a – величины энергетических барьеров, которые называют энергиями активации. Это выражение дает связь между кинетикой (E_a – кинетический параметр) и термодинамикой (ΔH) реакции.

Ключевым утверждением химической кинетики является положение о том, что реакции происходят в результате **столкновений** атомов или молекул реагентов; часть столкновений приводит к реакции.

Кривая 1, изображенная на рис. 5.1, относится к случаю **простой (элементарной) реакции**, т. е. реакции, которая проходит в одно столкновение и в которой не образуются промежуточные устойчивые соединения. Кривая 2 соответствует сложной реакции, протекающей через две стадии (два барьера) и через один промежуточный устойчивый продукт (минимум в середине кривой).

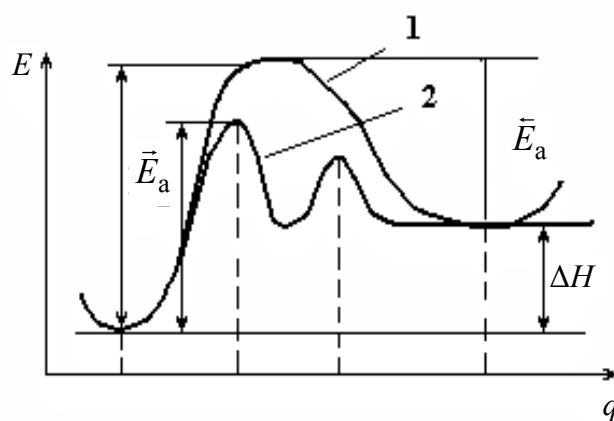
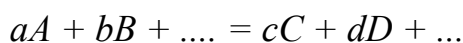


Рис. 5.1. Кривая потенциальной энергии для элементарной (1) и сложной (2) химической реакции

На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, давление, катализаторы, внешние воздействия, например излучения, и др.

5.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов

Так как скорость химической реакции зависит от столкновений, а количество столкновений в единице объема, очевидно, пропорционально концентрации сталкивающихся молекул, то можно предположить, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов, т. е. для необратимой **простой** реакции



$$V = k[A]^a \cdot [B]^b. \quad (5.4)$$

(закон действующих масс для кинетики). Здесь k – константа скорости, т. е. скорость реакции при $[A] = [B] = 1$ моль/л.

Эти рассуждения верны лишь в том случае, если реакция элементарная (в одном столкновении участвуют a молекул A , b молекул B) и при этом сразу образуются конечные продукты C , D и т. д. Если реакция сложная, то скорость зависит не только от $[A]$ и $[B]$, но и от концентраций промежуточных продуктов и скоростей их расходования, так что обычно коэффициенты в уравнении реакции не совпадают с a и b (они меньше их). В этом случае кинетическое уравнение записывается:

$$V = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta. \quad (5.5)$$

В других случаях имеют место более сложные уравнения. Например, для сложной (цепной) реакции

$$\begin{aligned} \text{H}_2 + \text{Br}_2 &= 2\text{HBr} \\ V &= \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k'[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Уравнения типа (5.4) – (5.6) называются *кинетическими уравнениями химических реакций*.

Коэффициенты a и b в уравнении (5.4) носят название «**молекулярность**» реакции по веществу A и B соответственно; сумма $(a + b)$ – суммарная (общая) молекулярность простой реакции. Понятие «молекулярность» применимо только к простой реакции. Вычисления и наблюдения показывают, что $(a + b)$ не может быть больше трех. Если для какой-либо реакции эта сумма больше трех, то можно утверждать, что реакция сложная. По количеству сталкивающихся в элементарном акте молекул реакции называют моно-, би- и тримолекулярными.

Коэффициенты α и β в уравнении (5.5) носят название «**частный порядок**» реакции по веществу A и B соответственно, а сумма $(\alpha + \beta)$ – общий порядок реакции. Эти коэффициенты находят экспериментально, и они могут быть целыми, дробными, отрицательными и равными нулю. Порядок и молекулярность не всегда совпадают и в случае простой реакции; если, например, концентрация одного из реагентов много больше, чем других, то скорость практически не зависит от этой концентрации и, хотя в реакции участвуют все молекулы, ее порядок будет меньше молекулярности. На этом основано нахождение порядков реакций по веществам – **метод понижения порядка реакции**.

Константа скорости (k) не зависит от концентраций реагентов, но зависит от природы реагентов, направления реакции (природы продуктов) и от температуры. Константу скорости находят из экспериментальных данных расчетом (известны V , $[A]$, $[B]$, ..., α , β , ...):

$$k = \frac{V}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad (5.7)$$

Как видно из этого выражения, размерность k зависит от порядка реакции:

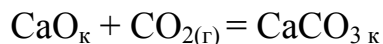
для реакции **первого порядка** ($\alpha + \beta + \dots = 1$) – с^{-1} ;

для реакции **второго порядка** – $\text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;

для реакции **третьего порядка** – $\text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$.

Особенности кинетики гетерогенных реакций. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, поэтому *особенностью* кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности (S) на скорость реакции, при этом константа скорости $k = k' \cdot S$.

Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества (не растворы), то их концентрация в уравнении (5.5), как и в ЗДМ, для равновесия, не учитывается. Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид $V = k[\text{CO}_2]^\alpha = k'S[\text{CO}_2]^\alpha$,

а для реакции $\text{CaO}_k + \text{H}_2\text{O}_ж = \text{Ca}(\text{OH})_{2\text{к}}$ – $V = k = k'S$.

5.3. Зависимость скорости от температуры

Повышение температуры ускоряет большинство химических реакций. Первоначально Вант-Гофф экспериментально установил, что при **увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость возрастает в 2÷4 раза** (правило Вант-Гоффа). Это соответствует степенной зависимости скорости от температуры:

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{T-T_0}{10}}, \quad (5.8)$$

где $T > T_0$, γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Однако это уравнение теоретически не обосновано; экспериментальные данные лучше описываются экспоненциальной функцией (уравнение Аррениуса)

$$V = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5.9)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от T ; E_a – энергия активации химической реакции (кДж/моль); R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение Аррениуса обычно записывают для константы скорости:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (5.10)$$

Это уравнение теоретически обосновывается методами статистической физики. Качественно это обоснование состоит в следующем: так как реакции идут в результате беспорядочных столкновений молекул, то эти столкновения характеризуются практически непрерывным набором энергий от самых маленьких до очень больших. Очевидно, что реакция произойдет только тогда, когда молекулы соударяются с энергией, достаточной для разрыва (или существенного растяжения) некоторых химических связей. Для каждой системы существует порог энергии E_a , начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции, – этому механизму как раз и соответствует кривая 1 на рис. 5.1. Так как соударения происходят с частотой, зависящей от температуры по экспоненциальному закону, то и получаются формулы (5.9) и (5.10). Тогда предэкспоненциальные множители A и k_0 представляют некоторую характеристику полного числа столкновений, а член $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ – долю результативных столкновений.

Анализ экспериментальных данных проводят, пользуясь логарифмической формой уравнений (5.9) и (5.10):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (5.11)$$

График строят в так называемых **аррениусовских координатах** ($\ln k - \frac{1}{T(k)}$), см. рис. 5.2; из графика находят k_0 и E_a .

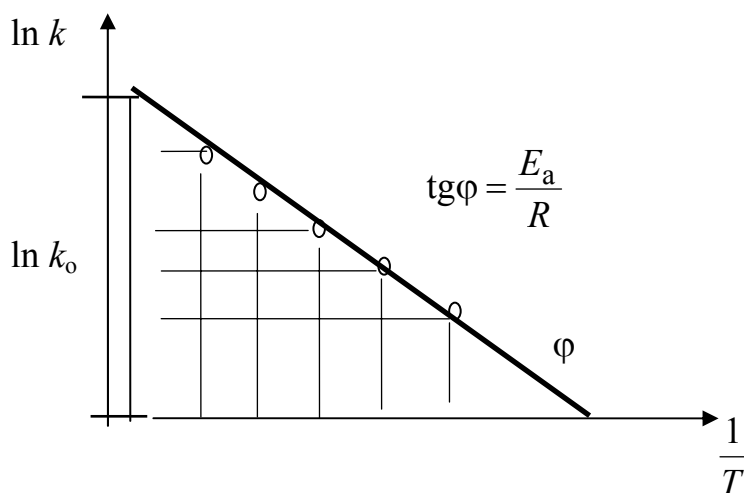


Рис. 5.2. Аррениусовская зависимость для константы скорости (точки – экспериментальные данные)

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

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

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}. \quad (5.12)$$

Скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Для подавляющего большинства реакций она лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Реакции, для которых $E_a > 150$ кДж/моль, при комнатной температуре практически не протекают.

Пример 1. Сложная необратимая реакция $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ является реакцией первого порядка. Как изменится ее скорость при увеличении давления в 5 раз?

Решение. Кинетическое уравнение этой реакции в общем виде – $V = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha$. Так как реакция сложная, то возможно, что $\alpha \neq 2$. По условию порядок реакции $\alpha = 1$. Для газовых реакций роль концентрации выполняет давление. Поэтому $V = kP$, и если $P_1 = 5P$, то $V_1/V = 5$, т. е. скорость возрастает в пять раз.

Пример 2. Для реакции $2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ при 660 К измерена скорость при различных концентрациях NO и H_2 :

NO, моль/л ⁻¹	0,01	0,01	0,03
H ₂ , моль/л ⁻¹	0,01	0,02	0,02
V, моль л ⁻¹ с ⁻¹	2,5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	45·10 ⁻³

Найти константу скорости, порядки по реагентам и записать кинетическое уравнение.

Решение. Кинетическое уравнение для скорости этой реакции в общем виде

$$V = k[\text{NO}]^\alpha[\text{H}_2]^\beta.$$

Данные таблицы позволяют найти порядки реакции по NO (α) и H₂ (β) методом понижения порядка реакции, т. е. анализируя опыты, в которых один из реагентов имеет неизменную концентрацию. Так, [NO] = 0,01 в первом и втором столбцах, при этом [H₂] изменяется:

$$V_1 = k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,01^\beta = 2,5 \cdot 10^{-3}; \quad V_2 = k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,02^\beta = 5 \cdot 10^{-3};$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 2 = 2^\beta, \quad \beta = 1 \text{ (частный порядок по H}_2\text{)}.$$

Для второго и третьего столбцов, наоборот, [H₂] одинакова, а [NO] – различны, поэтому

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{k \cdot 0,03^\alpha \cdot 0,02^\beta}{k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,02^\beta} = 3^\alpha; \quad \frac{45 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 9 = 3^\alpha; \quad \alpha = 2 \text{ (частный порядок по NO)}.$$

Так как α и β совпадают со стехиометрическими коэффициентами, то реакция может быть простой. Константа скорости может быть найдена по данным каждого столбца:

$$k = \frac{V}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,01^2 \cdot 0,01} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,01^2 \cdot 0,02} = \frac{45 \cdot 10^{-3}}{0,03^2 \cdot 0,02} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-2} \text{ л}^2 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, кинетическое уравнение $V = 2,5 \cdot 10^3 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$.
Суммарный (общий) порядок этой реакции ($\alpha + \beta$) равен 3.

Пример 3. Скорость реакции $A + 3B = AB_3$ определяется кинетическим уравнением $V = k[A] \cdot [B]$. Определите общий порядок реакции. Какая это реакция – простая или сложная? Во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении концентраций в 3 раза?

Решение. Порядок реакции определяется суммой показателей степеней реагентов в кинетическом уравнении. Для данной реакции общий порядок равен двум (1 + 1).

Если бы данная реакция была простой, то по закону действующих масс $V = k[A]^1[B]^3$ и общий порядок был бы равен (1 + 3) = 4, т. е. показатели степеней в кинетическом уравнении не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, следовательно, реакция сложная и проходит в несколько стадий.

При увеличении концентраций реагентов в 3 раза $V_1 = k \cdot 3[A] \cdot 3[B] = 3^2 V$, т. е. скорость увеличится в $3^2 = 9$ раз.

Пример 4. Определить энергию активации реакции и ее температурный коэффициент, если при 398 и 600 °С константы скорости равны соответственно $2,1 \cdot 10^{-4}$ и $6,25 \cdot 10^{-1}$.

Решение. E_a по двум значениям может быть рассчитана по формуле (5.12):

$$E_a = \frac{671 \cdot 873}{873 - 671} \cdot 8,31 \cdot 2,31 \lg \frac{6,25 \cdot 10^{-1}}{2,1 \cdot 10^{-4}} = 192633 \text{ Дж/моль}.$$

Температурный коэффициент находим из выражения (5.8), так как $V \propto k$:

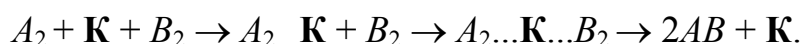
$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma \frac{\Delta T}{10} = \frac{6,25 \cdot 10^{-1}}{2,1 \cdot 10^{-4}} = \gamma^{20,2}; \quad 2,98 \cdot 10^3 = \gamma^{20,2};$$

$$\lg 2,98 \cdot 10^3 = 20,2 \cdot \lg \gamma; \quad \frac{3,47}{20,2} = 0,17 = \lg \gamma; \quad \gamma = 10^{0,17} = 1,49.$$

5.4. Катализ

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является катализ. **Катализатор – вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным.**

Например, для реакции $A_2 + B_2 = 2AB$ участие катализатора **К** можно выразить уравнением



Эти уравнения можно представить кривыми потенциальной энергии (рис. 5.3). Из рисунка видно, что:

- 1) катализатор уменьшает энергию активации, изменяя механизм реакции; она протекает через новые стадии, каждая из которых характеризуется невысокой энергией активации;
- 2) катализатор не изменяет ΔH реакции (а также ΔG , ΔU и ΔS);

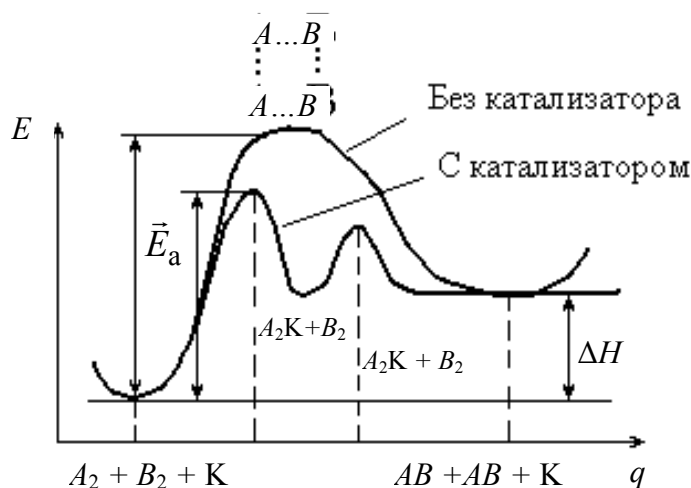


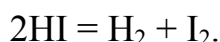
Рис. 5.3. Энергетическая схема хода реакции с катализатором и без катализатора

- 3) если катализируемая реакция обратимая, катализатор не влияет на равновесие, не изменяет константу равновесия и равновесные концентрации компонентов системы. Он в равной степени ускоряет и пря-

мую, и обратную реакции, тем самым ускоряя время достижения равновесия.

Очевидно, в присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на величину $\Delta E_{\text{к}}$. Поскольку в выражении для константы скорости реакции (уравнение (5.10)) энергия активации входит в отрицательный показатель степени, то даже небольшое уменьшение $E_{\text{а}}$ вызывает очень большое увеличение скорости реакции $\frac{V_{\text{к}}}{V} \approx e^{\Delta E_{\text{к}} / RT}$.

Влияние катализатора на снижение $E_{\text{а}}$ можно показать на примере реакции распада иодида водорода:



	$E_{\text{а}}$, кДж/моль	$\Delta E_{\text{а}}$	$\frac{V_{\text{к}}}{V}$ (500К)
Без катализатора	168	–	
Катализатор Au	105	63	$\approx 3 \cdot 10^6$
Катализатор Pt	59	109	$\approx 10^{11}$

Таким образом, для рассматриваемой реакции уменьшение энергии активации на 63 кДж, т. е. в 1,5 раза, соответствует повышению скорости реакции при 500 К более чем 10^6 раз.

Следует отметить, что предэкспоненциальный множитель каталитической реакции k_0^1 не равен k_0 и обычно значительно меньше, однако соответствующее уменьшение скорости далеко не компенсирует её увеличения за счёт $E_{\text{а}}$.

Пример 5. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25 °С, а предэкспоненциальный множитель в присутствии катализатора уменьшается в 10 раз.

Решение. Обозначим энергию активации реакции без катализатора через $E_{\text{а}}$, а в присутствии катализатора – через $E_{\text{а}}^1$; соответствующие константы скоростей реакций обозначим через k и k^1 . Используя уравнение Аррениуса (5.9) (см. разд. 5.3) и принимая $k_0^1/k_0 = 10$, находим

$$\frac{k^1}{k} = 0,1 \frac{e^{-E_{\text{а}}^1 / RT}}{e^{-E_{\text{а}} / RT}} = 0,1 e^{(E_{\text{а}} - E_{\text{а}}^1) / RT}.$$

$$\text{Отсюда } \ln \frac{k^1}{k} = 2,3 \lg \frac{k^1}{k} = \frac{E_{\text{а}} - E_{\text{а}}^1}{RT};$$

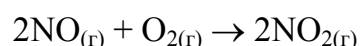
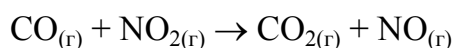
$$\lg \frac{k^1}{k} = \frac{E_{\text{а}} - E_{\text{а}}^1}{2,3 \cdot RT} = \frac{(75,24 - 50,14)}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} - 1 = 4,40 - 1 = 3,4.$$

Окончательно находим, что $\frac{k^1}{k} = 2,5 \cdot 10^3$.

Таким образом, снижение энергии активации катализатором на 25,1 кДж привело к увеличению скорости реакции в 2500 раз, несмотря на 10-кратное уменьшение предэкспоненциального множителя.

Каталитические реакции классифицируются по типу катализаторов и по типу реакций. Так, например, по агрегатному состоянию катализаторов и реагентов катализ подразделяется на **гомогенный** (катализатор и реагент образуют одну фазу) и **гетерогенный** (катализатор и реагенты – в разных фазах, имеется граница раздела фаз между катализатором и реагентами).

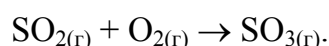
Примером гомогенного катализа может быть окисление CO до CO₂ кислородом в присутствии NO₂ (катализатор). Механизм катализа можно изобразить следующими реакциями:



и катализатор (NO₂) снова участвует в первой реакции.

Аналогично этому может быть катализирована реакция окисления SO₂ в SO₃; подобная реакция применяется в производстве серной кислоты «нитрозным» способом.

Примером гетерогенного катализа является получение SO₃ из SO₂ в присутствии Pt или V₂O₅:



Эта реакция также применяется в производстве серной кислоты («контактный» метод).

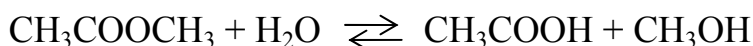
Гетерогенный катализатор (железо) применяется также в производстве аммиака из азота и водорода и во многих других процессах.

Эффективность гетерогенных катализаторов обычно намного больше, чем гомогенных. Скорость каталитических реакций в случае гомогенного катализатора зависит от его концентрации, а в случае гетерогенного – от его удельной поверхности (т. е. дисперсности) – чем она больше, тем больше скорость. Последнее связано с тем, что каталитическая реакция идет на поверхности катализатора и включает в себя стадии адсорбции (прилипание) молекул реагентов на поверхности; по окончании реакции ее продукты десорбируются. Для увеличения поверхности катализаторов их измельчают или получают специальными способами, при которых образуются очень тонкодисперсные порошки.

Приведенные примеры одновременно являются примерами **окислительно-восстановительного катализа**. В этом случае в качестве ка-

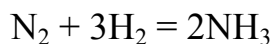
тализаторов обычно выступают переходные металлы или их соединения (Mn^{3+} , Pt, Au, Ag, Fe, Ni, Fe_2O_3 и др.).

В кислотно-основном катализе роль катализатора выполняют H^+ , OH^- и другие подобные частицы – носители кислотности и основности. Так, реакция гидролиза



ускоряется примерно в 300 раз при добавлении любой из сильных кислот: HCl, HBr или HNO_3 .

Большое значение катализ имеет в биологических системах. В этом случае катализатор называют **ферментом**. Эффективность действия многих ферментов намного больше, чем обычных катализаторов. Например, для реакции связывания азота в аммиак



в промышленности используется гетерогенный катализатор в виде губчатого железа с добавками оксидов и сульфатов металлов.

При этом реакция проводится при $T \approx 700\text{ K}$ и $P \approx 30\text{ МПа}$. Этот же синтез идет в клубеньках бобовых растений под действием ферментов при обычных T и P .

Каталитические системы небезразличны к примесям и добавкам. Некоторые из них увеличивают эффективность катализа, как, например, в вышеприведенном примере катализа синтеза аммиака железом. Такие добавки в катализатор называются **промоторами** (оксиды калия и алюминия в железе). Некоторые примеси, наоборот, подавляют каталитическую реакцию («отравляют» катализатор), это **каталитические яды**. Например, синтез SO_3 на Pt-катализаторе очень чувствителен к примесям, содержащим сульфидную серу; сера отравляет поверхность платинового катализатора. И напротив, катализатор на основе V_2O_5 малочувствителен к таким примесям; честь разработки катализатора на основе оксида ванадия принадлежит российскому учёному Г. К. Борескову.

Раздел 6

РАСТВОРЫ

6.1. Основные характеристики растворов и других дисперсных систем

Если в каком-либо веществе (среде) распределено в виде мелких частиц другое вещество, то такая система называется **дисперсной (ДС)** (диспергировать – значит измельчать).

В зависимости от агрегатного состояния распределяемого вещества и среды различают девять типов ДС (газ–жидкость; газ–газ; жидкость–жидкость и т. д.). Наибольшее значение для химии имеют ДС, в которых средой является жидкость.

Свойства ДС (их устойчивость) сильно зависят от размеров распределенных частиц.

- **Взвеси** – размер частиц 10^{-3} – 10^{-5} см. Взвеси – очень непрочные, гетерогенные системы, а распределенное вещество самопроизвольно выпадает в осадок или поднимается вверх. Это грубодисперсные системы, которые обычно бывают в виде суспензий (твердые частицы в жидкостях; например, взвесь глины в воде) либо в виде эмульсий (жидкие частицы вещества в жидкой среде при сохранении гетерогенности; например: масляные эмульсии в воде, молоко).

- **Коллоидные растворы** – размер частиц 10^{-5} – 10^{-7} см. Примером коллоидных ДС служат растворы клея и желатины. Коллоидные растворы можно отличить от истинных тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий через них свет и делают заметным путь пропущенного светового луча (эффект Тиндаля).

- **Истинные растворы** – размер частиц 10^{-7} – 10^{-8} см, т. е. диспергирование на атомно-молекулярном уровне. Во многих случаях (кроме пересыщенных растворов) – это гомогенные, устойчивые ДС, не разделяющиеся при сколь угодно долгом стоянии. Примеры истинных растворов – водные растворы многих солей, кислот, оснований, спиртов; морская вода и др.

В химии наибольшее практическое значение имеют равновесные истинные растворы. Это однофазные многокомпонентные системы, состав которых можно изменять в широких пределах без изменения однородности. Они устойчивы, их разделение возможно только путем испарения, кристаллизации или с помощью химической реакции; в их объеме свет не рассеивается (они оптически пусты).

Компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, принято считать **растворителем**; если агрегатные состояния одинаковы, то растворителем обычно называют вещество, которое находится в большем количестве.

Растворы классифицируются по различным признакам: по агрегатному состоянию – твердые (многочисленные сплавы), жидкие (морская вода), газообразные (воздух–раствор O_2 , паров воды и благородных газов в азоте); по электролитической диссоциации растворённого вещества (электролиты и неэлектролиты); по составу растворителя (водные, аммиачные, бензолные и др.); по отношению к равновесию «раствор – растворимое вещество» (насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные); по концентрации (разбавленные и концентрированные).

В создании современной физико-химической теории растворов большую роль сыграли работы русских ученых Д. И. Менделеева, И. А. Каблукова, К. П. Мищенко и др. Еще в конце XIX в. растворы считались физическими смесями двух или нескольких веществ, в которых отсутствовало какое-либо взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Химические явления при образовании растворов впервые были изучены в работах Д. И. Менделеева.

На основе экспериментальных фактов он выдвинул предположение о существовании в растворах определенных химических соединений растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватов или гидратов – в случае, если растворитель – вода).

Явление гидратации (образование гидратов) можно наблюдать, не пользуясь специальными приборами. Так, безводный сульфат меди – белое вещество – при растворении в воде образует голубой раствор. Окраска обусловлена гидратированными ионами $Cu^{2+} \cdot nH_2O$. Иногда связи между ионами растворенного вещества и молекулами растворителя настолько прочные, что при испарении избытка растворителя образуются соответствующие кристаллосольваты (кристаллогидраты), которые, как это доказано различными способами, являются твердыми сольвокомплексами (аквакомплексами) – $CuSO_4 \cdot 5H_2O \equiv [Cu(H_2O)_5]SO_4$; $FeCl_3 \cdot 6H_2O \equiv [Fe(H_2O)_6]Cl_3$; $BeCl_2 \cdot 4H_2O \equiv [Be(H_2O)_4]Cl_2$.

В данной главе будут рассмотрены лишь некоторые истинные растворы, а именно жидкие растворы, которые имеют наибольшее значение в химии. Газовые растворы (воздух) имеют простое строение, подчиняются газовым законам, свойства их аддитивны, т. е. являются суммой свойств отдельных компонентов. Твердые растворы, например сплавы, рассматриваются при изучении металлов.

6.2. Способы выражения концентрации растворов

Важнейшей характеристикой всякого раствора является концентрация. Концентрацией называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя. В химии используется несколько различных способов выражения концентрации. Кратко рассмотрим наиболее часто употребляемые.

Массовая доля (процентная концентрация) (ω) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (выражается в процентах или в долях единицы):

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% ; \quad (6.1)$$

$$m_{\text{р-ра}} = V \rho, \quad (6.2)$$

где V – объем раствора (мл); ρ – плотность раствора (г/мл).

Например, имеется раствор какого-либо вещества с массовой долей 5 %. Это значит, что 5 % от общей массы раствора приходится на растворенное вещество и 95 % – на растворитель. Массовая доля вещества составляет 0,05.

Пример 1. В 450 г воды растворили 50 г вещества. Найти массовую долю вещества в растворе.

Решение. Общая масса раствора составляет 500 г (450+50).

По формуле (6.1)
$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{50}{500} \cdot 100 = 10 \% .$$

Пример 2. Сколько г Na_2SO_3 потребуется для приготовления 5 л 8 %-го раствора ($\rho = 1,075$ г/мл)?

Решение. Находим массу раствора $m = V \cdot \rho = 5000 \text{ мл} \cdot 1,075 \text{ г/мл} = 5375 \text{ г}$.

Отсюда

$$\begin{array}{ll} 5375 \text{ г раствора} & - 100 \% \\ x \text{ г вещества} & - 8 \% \end{array} \quad x = (8 \cdot 5375) / 100 = 430 \text{ г Na}_2\text{SO}_3.$$

Пример 3. Сколько литров газообразного хлороводорода (н. у.) нужно растворить в 250 г воды для получения 20 %-й соляной кислоты?

Решение. 20 %-й раствор – это 20 г хлороводорода и 80 г воды. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ll} 20 \text{ г HCl} & - \quad 80 \text{ г H}_2\text{O} \\ X \text{ г} & - \quad 250 \text{ г.} \end{array} \quad \text{Отсюда } X = 62,5 \text{ г HCl}.$$

Найдем объем HCl (н. у.), учитывая, что 1 моль HCl (т. е. 36,5 г) при этих условиях занимает объем 22,4 литра:

$$\begin{array}{ll} 36,5 \text{ г HCl} & - \quad 22,4 \text{ л} \\ 62,5 \text{ г} & - \quad X \text{ л} \\ X = 38,4 \text{ л.} & \end{array}$$

Пример 4. В каком объеме воды следует растворить 10,0 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для получения раствора, содержащего 10 % безводной соли?

Решение. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286$ г/моль. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль. Найдем, сколько граммов безводной соли содержится в 10,0 г кристаллогидрата:

$$\begin{array}{rcl} \text{в } 286 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & \text{содержится} & 106 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ 10,0 \text{ г} & - & X \text{ г} \end{array} \quad X = 3,706 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ г.}$$

Согласно условию задачи масса безводной соли составляет 10 % массы всего раствора, т. е. раствора должно быть 37,06 г. Тогда масса воды равна

37,06 (раствора) – 10,0 г (кристаллогидрата) = 27,06 г. Так как плотность (ρ) воды = 1,0 г/мл, то её нужно 27,06 мл.

Пример 5. В 450 г воды растворили 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вычислить процентное содержание кристаллогидрата и безводной соли.

Решение. Общая масса раствора составляет $(450 + 50) = 500$ г. Процентное содержание кристаллогидрата находим из пропорции

$$\begin{array}{rcl} 500 \text{ г раствора} & - & 100 \% \\ 50 \text{ г растворенного вещества} & - & X \end{array} \quad \text{Отсюда } X = 10 \%.$$

Найдем, сколько безводной соли содержится в 50 г кристаллогидрата:

$$\begin{array}{rcl} \text{в } 1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{ т. е. в } 250 \text{ г,} & \text{содержится} & 1 \text{ моль, т. е. } 160 \text{ г } \text{CuSO}_4 \\ 50 \text{ г} & - & X \text{ г} \end{array}$$

Отсюда $X = 32$ г, что составит $\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{32}{500} \cdot 100 \% = 6,4 \%$ от общей

массы раствора.

Пример 6. Сколько моль кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в 1 кг воды, чтобы получить 4 %-й раствор по чистой соли?

Решение. Найдем, сколько граммов чистой соли надо растворить в 1 кг воды для получения 4 %-го раствора:

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ г } \text{Na}_2\text{HPO}_4 & - & 96 \text{ г воды} \\ X \text{ г} & - & 1000 \text{ г.} \end{array} \quad \text{Отсюда } X = 41,7 \text{ г } \text{Na}_2\text{HPO}_4.$$

Рассчитаем массу кристаллогидрата, в которой содержится 41,7 г безводной соли:

$$\begin{array}{rcl} \text{в } 1 \text{ моль } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{ т. е. в } 178 \text{ г,} & \text{содержится} & 1 \text{ моль, т. е. } 142 \text{ г } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \\ X \text{ г} & - & 41,7 \text{ г} \end{array}$$

$$X = 52 \text{ г, что составляет } n = \frac{m}{M} = \frac{52}{178} = 0,3 \text{ моль } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Мольная доля (χ) – отношение количества вещества одного растворенного компонента раствора к общему количеству всех компонентов:

$$\chi_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}; \quad \sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i \quad (6.3)$$

Она также может быть выражена в процентах.

χ_i – безразмерные величины, для которых $\sum \chi_i = \chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_i = 1$.

Мольную долю растворенного вещества в растворе с известной массовой долей легко определить:

$$\chi_1 = \frac{\omega_1}{M_1} : \left(\frac{\omega_1}{M_1} + \frac{100 - \omega_1}{M_2} \right), \text{ где } (100 - \omega_1) - \text{массовая доля воды.}$$

Например, для 8 %-го раствора Na_2SO_4 ($M = 142$ г/моль):

$$\chi_1 = \frac{8}{142} : \left(\frac{8}{142} + \frac{92}{18} \right) = \frac{0,056}{0,056 + 5,050} = 0,011 = 1,1 \%$$

Молярная концентрация, или молярность (C_M , или M) – число молей растворенного вещества в 1 литре раствора (моль/л).

Пример 7. Сколько граммов КОН содержится в 500 мл 5 М раствора?

Решение. 5 М раствор – это 5 моль КОН в 1 л раствора. $M_{\text{КОН}} = 56$ г/моль. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ л раствора} & - & 5 \cdot 56 \text{ г вещества} \\ 0,5 \text{ л} & - & x \text{ г} \end{array} \quad x = 0,5 \cdot 5 \cdot 56 = 140 \text{ г КОН.}$$

Молярная концентрация эквивалента, или нормальность ($C_{\text{ЭК}}$, или N), – количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль экв/л).

Пример 8. Сколько граммов сульфата алюминия нужно взять для приготовления 200 мл 0,5 Н раствора? (В данном случае имеется в виду нормальность по отношению к реакциям полного обмена ионов).

Решение. 0,5 Н раствор – это значит, что в 1 литре раствора содержится 0,5 моль эквивалента вещества:

$$M_{\text{ЭК}} (\text{соли}) = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{\text{заряд катиона} \cdot \text{число катионов}} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль.}$$

Составим пропорцию: $\begin{array}{rcl} 1 \text{ л раствора} & - & 0,5 \cdot 57 \text{ г} \\ 0,2 \text{ л} & - & X \text{ г,} \end{array} \quad X = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 57 = 5,7 \text{ г Al}_2(\text{SO}_4)_3.$

Титр (T) – масса растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл):

$$T = \frac{m}{V}. \quad (6.4)$$

Зная нормальность раствора, титр можно рассчитать по формуле

$$T = \frac{C_{\text{ЭК}} \cdot M_{\text{ЭК}}}{1000}. \quad (6.5)$$

Моляльная концентрация, или моляльность (C_m), – количество (моль) растворенного вещества в 1000 г чистого растворителя (моль/кг).

Пример 9. Найти молярность, нормальность, моляльность и титр раствора H_2SO_4 с массовой долей кислоты 15 % ($\rho = 1,1$ г/мл).

Решение. Чтобы найти молярность и нормальность раствора, надо найти, сколько вещества растворено в 1 л раствора. По уравнению (6.2)

$$m(1\text{л}) = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г} \quad \begin{array}{l} 1100 \text{ г раствора} \quad - \quad 100 \% \\ X \text{ г} \quad \quad \quad \quad - \quad 15 \% \end{array}$$

$$X = \frac{1100 \cdot 15}{100} = 165 \text{ г } H_2SO_4.$$

$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{ЭК}}(H_2SO_4) = \frac{M}{\text{число атомов H}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль экв.}$$

Следовательно, $C_M = \frac{m}{M} = \frac{165}{98} = 1,68$ моль/л.

$$C_{\text{ЭК}} = \frac{m}{M_{\text{ЭК}}} = \frac{165}{49} = 3,37 \text{ моль экв/л.}$$

$$\text{Титр раствора} = \frac{m}{V} = \frac{165}{1000} = 0,165 \text{ г/мл.}$$

Для нахождения моляльности раствора найдем массу H_2SO_4 , приходящуюся на 1000 г H_2O . 15 %-й раствор – это:

$$\begin{array}{l} 85 \text{ г } H_2O \quad - \quad 15 \text{ г } H_2SO_4 \\ 1000 \text{ г } H_2O \quad - \quad X \end{array} \quad X = 176,5 \text{ г.}$$

Следовательно, $C_m = \frac{176,5}{98} = 1,8$ (моль/кг растворителя).

Пример 10. Для нейтрализации 42 мл H_2SO_4 потребовалось добавить 14 мл 0,3 Н раствора щелочи. Определить молярность раствора H_2SO_4 .

Решение. Поскольку, согласно закону эквивалентов, вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то можно использовать следующее равенство:

$C_{H_1} \cdot V_1 = C_{H_2} \cdot V_2$ (где C_{H_1} и C_{H_2} – молярные эквивалентные концентрации растворов, а V_1 и V_2 – объемы).

$$\text{Следовательно, } C_{H \text{ к-ты}} \cdot 42 = 0,3 \cdot 14; \text{ отсюда } C_{H \text{ к-ты}} = \frac{(0,3 \cdot 0,14)}{42} = 0,1 \text{ Н.}$$

Поскольку $M_{\text{ЭК}}(H_2SO_4) = \frac{M}{2}$, т. е. 0,5 моль, то молярность (C_M) кислоты составляет $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ моль/л.

6.3. Термодинамика растворения и растворимость

Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. В результате изменения структуры компонентов, при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий, изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых (ΔH) и объемных (ΔV) эффектов при растворении.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ($\Delta H_1 > 0$, $\Delta S > 0$);

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ($\Delta H_2 < 0$, $\Delta S < 0$);

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ($\Delta H_3 > 0$, $\Delta S > 0$).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ($-Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение), причём ΔH_3 обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрастать или уменьшаться.

Таким образом, процесс растворения можно записать как

Растворяемое вещество + растворитель \rightleftharpoons вещество в растворе $\pm Q$.

Растворение протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) вплоть до **насыщения** раствора. Когда $\Delta H = T\Delta S$ (т. е. $\Delta G = 0$), система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится **насыщенным**. В такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ.

Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе.

Растворение **кристаллических** веществ часто идет с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$ – затрата энергии на разрыв химических связей) и обычно сопровождается ростом энтропии ($\Delta S > 0$ – увеличение числа частиц). Согласно уравнению Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. Однако растворимость некоторых солей (например: $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4) снижается с увеличением температуры, так как $\Delta S < 0$ при образовании гидратов.

Растворение **газов** в воде идет с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), поэтому, согласно уравнению Гиббса, самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры.

Например, уменьшение растворимости кислорода в воде с повышением температуры – один из нежелательных эффектов, называемых «тепловым загрязнением» озер и ручьев. Этот эффект имеет особо серьезное значение для глубоких озер. Плотность теплой воды меньше плотности холодной, поэтому теплая вода остается на поверхности и не перемешивается с холодной. Это затрудняет растворение кислорода в глубоких слоях воды и таким образом оказывает губительное влияние на все формы жизни в воде.

Растворимость газов в жидкостях увеличивается с повышением давления. (Это находит практическое применение в производстве газированной воды).

Растворимость **жидкостей** в жидкостях обычно увеличивается с повышением температуры и почти не зависит от давления.

На растворимость оказывает влияние природа растворителя. Наибольшая растворимость достигается тогда, когда «подобное растворяется в подобном», – этот закон установлен ещё алхимиками. Так, например, неполярные или малополярные соединения хорошо растворяются в неполярных или малополярных растворителях и менее растворимы в высокополярных растворителях. Оксид углерода CO – малополярное соединение – хорошо растворяется в бензоле, молекулы которого неполярны, и ограниченно растворяется в воде – сильнополярном растворителе. Вода является хорошим растворителем полярных соединений и соединений с ионным типом связи.

Посторонние вещества также влияют на растворимость, так как связывают растворитель, уменьшая его концентрацию. Этим объясняется «**эффект высаливания**», состоящий в том, что из насыщенного раствора выпадает осадок при добавлении в него постороннего вещества.

6.4. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из компонентов. Это связано с характером взаимодействия между компонентами и, с другой стороны, с уменьшением концентрации каждого из веществ при распределении в нем другого вещества. Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации растворов.

Разбавленные растворы приближаются к идеальным. Растворы называют **идеальными**, если образование таких растворов не сопровождается тепловыми и объемными эффектами ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$), а процесс идет ($\Delta G < 0$) за счет увеличения энтропии ($\Delta S > 0$). В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние отсутствует, а растворитель не изменяет своих свойств.

Идеальных растворов в природе нет, но многие из них приближаются по своим свойствам к идеальным. Показано, что свойства идеальных жидких растворов, аналогично свойствам газовых смесей, получаются сложением свойств компонентов, т. е. являются аддитивными. Другими словами, **свойства идеальных жидких растворов зависят только от концентрации растворенного вещества и природы растворителя и практически не зависят от природы растворенных веществ.** Такие свойства обычно называют **коллигативными** (коллективными). Рассмотрим четыре таких свойства.

1. Понижение давления пара растворителя над раствором. Первый закон Рауля. Давление насыщенного пара является весьма важным свойством растворов, с которым связан и ряд других свойств. В результате естественного испарения над жидкостью образуется пар. Одновременно с ним протекает экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$), которое при данной температуре характеризуется давлением насыщенного пара (рис. 6.1).

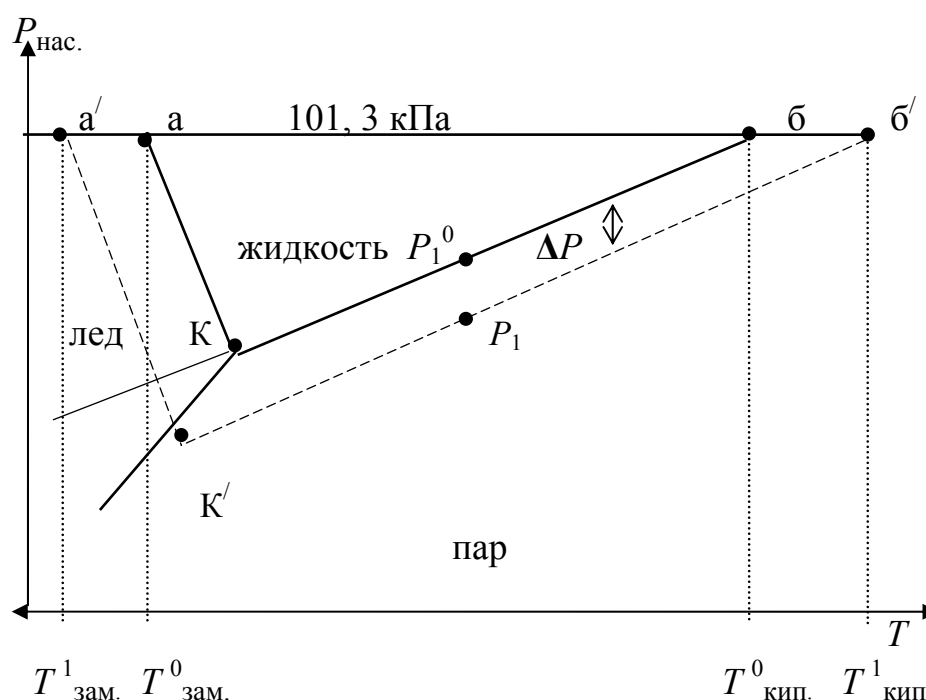


Рис. 6.1. Диаграмма состояния воды (схема) и влияние на нее растворения нелетучего вещества (прерывистая линия)

При растворении нелетучего компонента в данном растворителе его концентрация уменьшается, и в результате уменьшается число молекул растворителя, переходящих в пар. Это вызывает нарушение рав-

новесия жидкость–пар в сторону процесса конденсации, и давление пара над раствором снижается.

Следовательно, **давление насыщенного пара растворителя над раствором (P_1) всегда меньше, чем над чистым растворителем (P_1^0)** (см. рис. 6.1).

Понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация (молярная доля χ_2) растворенного вещества в растворе:

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2, \quad \text{или} \quad \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi_2, \quad (6.6)$$

где

$$\chi_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}},$$

m_1, m_2 – массы растворителя и растворенного вещества (г) соответственно; M_1 и M_2 – молярные массы (г/моль).

Таким образом, **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.**

Это и есть **первый закон Рауля.**

Пример 11. Имеется 30 %-й раствор глюкозы ($C_6H_{12}O_6$). Насколько понизится давление паров над раствором, если давление чистой воды при 25 °С равно 23,8 мм рт. ст.?

Решение. Согласно первому закону Рауля относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе. Найдем молярную долю вещества. Согласно уравнению (6.6)

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{30}{180} = 0,17 \text{ моль } (C_6H_{12}O_6); \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{70}{18} = 3,37 \text{ моль } (H_2O).$$

(Напоминаем, что 30 %-й раствор – это 30 г растворенного вещества и 70 г растворителя. Молярная масса глюкозы равна 180 г/моль, а молярная масса воды – 18 г/моль);

$$\Delta P = 23,8 \cdot \frac{0,17}{0,17 + 3,37} = 2,7 \text{ мм рт. ст.}$$

2. Температура кипения ($T_{\text{кип}}$). $T_{\text{кип}}$ прямо связана с давлением насыщенного пара над жидкостью. Любая жидкость начинает кипеть при температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. На рис. 6.1 показана **диаграмма состояния воды**. На ней в координатах P – T нанесены линии, точки которых показывают равновесные P и T между фазами жидкость–лед (аК), жид-

кость–пар (бК) и пар–лед (КК'). Точка **К** – тройная точка системы, указывающая P и T , при которых в равновесии находятся все три фазы.

Поскольку давление пара растворов, в соответствии с первым законом Рауля, снижается, то, как видно из рис. 6.1, линия (Кб) смещается вниз параллельно самой себе; это приводит к смещению точки кипения от b к b' и температуры кипения до $T_{\text{кип}}^1$ пропорционально концентрации растворенного вещества, т. е. раствор всегда кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель (**первое следствие из закона Рауля**).

Второй закон Рауля для кипения раствора: **повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) пропорционально моляльности раствора (C_m):**

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_m, \quad (6.7)$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = (T^1 - T^0)$; K_3 – эбулиоскопическая постоянная растворителя,

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (6.8)$$

где m_1 , m_2 – массы (г) растворителя и растворенного вещества соответственно; M_2 – молярная масса растворенного вещества, в г/моль.

Для воды $K_3 = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$. Это значит, что растворы, содержащие по 1 моль неэлектролита на 1 кг воды, кипели бы при $100,52 \text{ }^\circ\text{C}$, если бы растворы такой концентрации были бы идеальными. На самом деле такие концентрированные растворы заметно отклоняются от закона Рауля, поэтому эбулиоскопические постоянные растворителей определяют методом экстраполяции.

3. Температура замерзания ($T_{\text{зам}}$). Из диаграммы состояния воды (см. рис. 6.1) видно, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором смещает и тройную точку в положение K' . Так как равновесие между жидкостью и твердой фазой почти не зависит от концентрации, то линия (Ка) смещается параллельно самой себе и точка замерзания a переходит в точку a' . В соответствии с этим температура замерзания $T_{\text{зам}}$ понижается пропорционально (как и $T_{\text{кип}}$) концентрации: **понижение температуры замерзания растворов ($\Delta T_{\text{зам}}$) пропорционально концентрации растворенных веществ:**

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k \cdot C_m, \quad (6.9)$$

где $\Delta T_{\text{зам}} = (T^0 - T^1)$; C_m – моляльность; K_k – криоскопическая постоянная растворителя, для воды она равна $1,85 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$. Криоскопические постоянные растворителей также находятся методом экстраполяции.

K_3 и K_K зависят от природы растворителя и не зависят от природы реагирующих веществ (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Криоскопические и эбулиоскопические постоянные некоторых растворителей

Растворитель		K_3	K_K	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$
Формула	Название				
H_2O	Вода	0,52	1,85	100	0,0
C_6H_6	Бензол	2,53	5,12	80,1	5,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этиловый спирт	1,22	1,99	78,4	-11,4

Пример 12. При какой температуре будет кипеть и замерзать 30 %-й раствор глюкозы?

Решение. Согласно выражениям (6.7) – (6.9)

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} = \frac{0,52 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 1,23 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 100 + 1,23 = 101,23 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m = \frac{1,86 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 4,4 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad t_{\text{зам}} = 0 - 4,4 = -4,4 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Используя уравнения (6.6) – (6.9), можно определить молярную массу вещества. Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора.

4. И, наконец, четвертое коллигативное свойство относится к **осмосу – явлению односторонней диффузии через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора разной концентрации.** Такие перегородки (пленки) широко распространены в живой (стенки кишок и мочевого пузыря) и неживой природе (цеолиты); они пропускают молекулы или ионы только определенного размера. Например, тонкие биологические мембраны, отделяющие клетки и разделяющие части клеток, способны пропускать молекулы воды, но не пропускают более крупные молекулы сахара, белков и гидратированные ионы.

Осмотическая ячейка (см. рис. 6.2) представляет собой два объема, разделенные полупроницаемой перегородкой. В одном из объемов находится растворитель (например, вода), в другом – раствор. Их разделяет полупроницаемая перегородка. В результате односторонней диффузии растворитель переходит в объем раствора, разбавляя его. Это явление создает давление, которое можно определить по высоте столба раствора h . Однако точное значение осмотического давления определяется в эксперименте, в котором уровни объемов 1 и 2 устанавливают

одинаковыми с помощью внешнего давления P , которое в этом случае точно равно осмотическому давлению раствора данной концентрации.

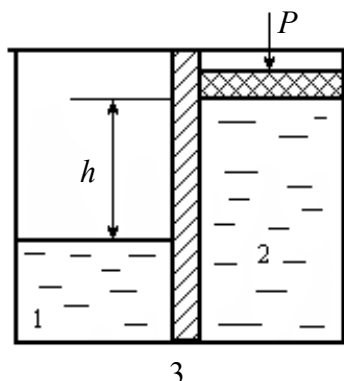


Рис. 6.2. Осмотическая ячейка:
1 – растворитель (H_2O); 2 – раствор;
3 – полупроницаемая перегородка

Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры, если через перегородку диффундирует только растворитель. Голландский физико-химик Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа, а именно: **осмотическое давление раствора равно такому давлению, которое создавало бы растворенное вещество в объеме раствора, если бы оно находилось в газообразном состоянии (принцип Вант-Гоффа):**

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T, \quad (6.10)$$

где C_M – молярная концентрация раствора (число моль вещества на 1 л раствора); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются **изотоническими**. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется **гипертоническим**, если ниже внутриклеточного – **гипотоническим**. В технике используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.

Пример 13. Чему равно при температуре $-7,5^\circ\text{C}$ осмотическое давление раствора, в 1,5 л которого содержится 276 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$?

Решение. Согласно закону Вант-Гоффа (6.10) $P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$.
Найдем, сколько г глицерина содержится в 1 л раствора:

в 1,5 л раствора содержится 276 г глицерина
 1 л – X г

$$X = \frac{276}{1,5} = 184 \text{ г/л, что составит } C_M = \frac{184}{92} = 2 \text{ моль/литр} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль / м}^3$$

(92 г /моль – это молярная масса глицерина). Отсюда

$$P_{\text{осм}} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{моль} \cdot K \cdot 265,5 \text{ К} = 4413 \cdot 10^3 \text{ Па} = 4413 \text{ кПа.}$$

Легко видеть, что раствор с концентрацией 1 моль/л создает осмотическое давление 22,4 атм при нормальных условиях.

Изменение коллигативных свойств растворов с изменением концентрации используется на практике: для понижения температуры замерзания жидкостей (например, антифризы – растворы-теплоносители для охлаждения двигателей), а также для расчета некоторых свойств растворов, растворителей и растворенных веществ. Например, по любому из четырех свойств можно определить молекулярную массу растворенного вещества. Из уравнений (6.6 – 6.10) получаем:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_9 \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \text{ отсюда } M_2 = \frac{K_9 \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_1} \text{ г/моль}; \quad (6.11)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad M_2 = \frac{K_K \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_1} \text{ г/моль}; \quad (6.12)$$

$$P_{\text{осм}} = CRT = \frac{m}{M \cdot V} RT, \quad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} \text{ г/моль}; \quad (6.13)$$

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2, \quad M_2 = \frac{(P_1^0 - \Delta P) \cdot m_2}{\Delta P \cdot \chi_2} \text{ г/моль}, \quad (6.14)$$

где m_2 и m_1 – массы вещества и растворителя (г); M_2 – молярная масса растворенного вещества; V – объем раствора (л). Следует, однако, отметить, что найденные по этим формулам величины не являются точными, так как формулы верны для идеальных растворов (подобных газовым растворам); на самом же деле растворы отклоняются от идеальных, причем тем больше, чем больше их концентрация.

Пример 14. 0,25 г нелетучего неэлектролита с неизвестной молекулярной массой растворили в 40 г четыреххлористого углерода CCl_4 . Температура кипения полученного раствора на 0,357 °С выше, чем у растворителя (CCl_4). Вычислите молекулярную массу растворенного вещества ($K_9 \text{ CCl}_4 = 5,3$).

Решение. Поскольку речь идет о повышении температуры кипения раствора, воспользуемся уравнением (6.11):

$$M_2 = \frac{K_9 \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_1} = 5,3 \cdot \frac{0,25 \cdot 1000}{0,357 \cdot 40}. \quad \text{Отсюда } M = 92,78 \text{ г/моль.}$$

6.5. Свойства растворов электролитов

6.5.1. Характеристики растворов электролитов и их коллигативные свойства

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. **Электролиты** – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Процесс распада вещества на ионы при растворении называется *электролитической диссоциацией*. Основные положения теории электролитов описываются **теорией электролитической диссоциации** (С. Аррениус, 1887 г.) и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионсолеваты (ионогидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

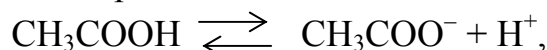
Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является **степень электролитической диссоциации (α)**:

$$\alpha = \frac{\text{Кол. - во молекул, распавшихся на ионы}}{\text{Общее кол. - во растворенных молекул}} \quad (6.15)$$

По величине α различают сильные ($\alpha \geq 0,3$) и слабые электролиты. В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ио-

нами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие



которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – K_d):

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}. \quad (6.16)$$

Так как $C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C \cdot \alpha$, а $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha) \cdot C$ (C – концентрация), то

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

и, при $\alpha \ll 1$,

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}} \quad (6.17)$$

Выражение (6.17) – **закон разбавления Оствальда** для слабых электролитов, молекулы которых диссоциируют на 2 иона. При большем числе ионов выражение усложняется. Так, для электролита состава $K_n A_m$:

$$K_n A_m = nK^{m+} + mA^{n-}, \quad K_d = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n \cdot A_m]};$$

$$K_d = \frac{C_K^n \cdot C_A^m}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{(n \cdot \alpha \cdot C)^n \cdot (m \cdot \alpha \cdot C)^m}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{n^n m^m (\alpha \cdot C)^{m+n}}{(1 - \alpha) \cdot C}.$$

Для слабых электролитов $(1 - \alpha) \approx 1$ и $K_d = n^n m^m \alpha^{m+n} C^{m+n-1}$,

$$\alpha \approx \sqrt[m+n]{\frac{K_d}{n^n \cdot m^m \cdot C^{m+n-1}}}. \quad (6.18)$$

Экспериментально определяемые для сильных электролитов степени диссоциации называют кажущимися ($\alpha_{\text{каж}}$). Как правило, $\alpha_{\text{каж}}$ не равна 100 % (или 1), что связано с объединением части ионов в нестойкие ионные пары, или агрегаты ионов. Из закона разбавления следует, что α увеличивается с уменьшением концентрации (C).

Коллигативные свойства (ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$, $P_{\text{осм}}$) для растворов электролитов сильно отличаются от рассчитываемых по формулам (6.6 – 6.10 раздела 6.4), так как в этих растворах на самом деле больше частиц (ионов и молекул), чем растворено молекул. Это обстоятельство учитывается с помощью **изотонического коэффициента (i)**, который

показывает, во сколько раз концентрация частиц в растворе ($C_{\text{сумм}}$) больше, чем число растворенных молекул (C): $i = \frac{C_{\text{сумм}}}{C}$.

Для вышеприведенного уравнения можно записать

$$i = \frac{(n + m) \cdot C \cdot \alpha + (1 - \alpha) \cdot C}{C},$$

обозначив общее число ионов ($n + m$) через k и сократив C , получим

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}. \quad (6.19)$$

Здесь k – максимальное число ионов, на которые может распадаться формульная единица или молекула. Очевидно, что $1 < i < k$.

Тогда коллигативные свойства для растворов электролитов будут определяться по формулам

$$\begin{aligned} \Delta P &= i \cdot P_1^0 \cdot \chi_2, & \Delta T_{\text{кип}} &= i \cdot K_3 \cdot C_m, \\ \Delta T_{\text{зам}} &= i \cdot K_k \cdot C_m, & P_{\text{осм}} &= i \cdot C \cdot R \cdot T. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Из этих формул, также как и в случае неэлектролитов, можно приближенно находить молярные массы растворенных веществ.

Пример 15. Вычислить осмотическое давление (при 17°C) раствора Na_2SO_4 , в 1 л которого содержится 7,1 г растворенной соли. Кажущаяся степень диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$) соли в растворе составляет 0,69 (69 %).

Решение. Производим вычисление осмотического давления, исходя из предположения, что никакой диссоциации в растворе нет. В этом случае, согласно закону Вант-Гоффа (6.10),

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot RT = \frac{7,1}{142} \cdot 8,31 \cdot 290 = 120,5 \text{ кПа.}$$

Полученное значение следует увеличить в i раз. Коэффициент i можно вычислить по приведенной выше формуле (6.19), т. е. $\alpha \cdot (k - 1) = (i - 1)$, $k = 3$.

Отсюда $i = 2\alpha + 1 = 2 \cdot 0,69 + 1 = 2,38$; $P_{\text{осм}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2,38 \cdot 120,5 = 286,79 \text{ кПа}$.

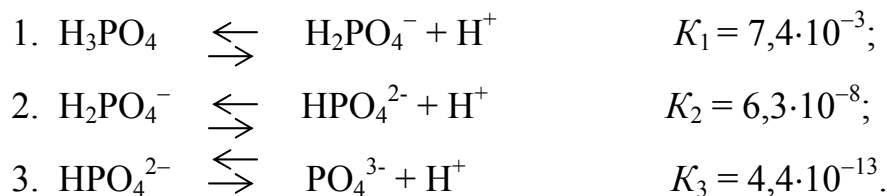
6.5.2. Диссоциация кислот, оснований и солей.

Обменные реакции в растворах электролитов

В соответствии с теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы H^+ и соответствующие анионы; основания – на ионы OH^- и катионы; соли – на анионы и катионы. Сила любого электролита определяется степенью диссоциации α или связанной с ней константой диссоциации K_d (см. формулы (6.15) и (6.17)). При этом сила электролита зависит и от

концентрации. Для обычных концентраций (примерно 0,1 М) сильными будут электролиты с $\alpha \approx 1$.

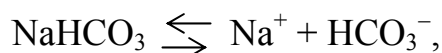
Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований происходит ступенчато, причем константа и степень диссоциации в каждой ступени обычно уменьшаются на 3÷7 порядков, так что часто можно учитывать лишь диссоциацию по 1-й ступени:



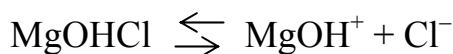
Растворимые средние соли (Na_2CO_3 , NaCl , K_2SO_4 и др.) – обычно сильные электролиты и диссоциируют в воде нацело. Например:



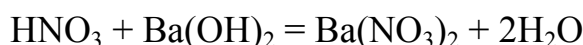
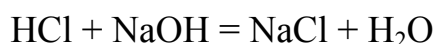
Кислые соли диссоциируют по первой ступени на катион металла и гидроанион:



основные соли – на гидроксокатион и анион:



Для растворов электролитов характерно протекание реакций без изменения степени окисления, в ходе которых происходит простой обмен ионами. Прежде всего это реакции взаимодействия сильных кислот с сильными основаниями:



В этих реакциях некоторые ионы совершенно не изменяются. Например, в первой реакции – это ионы Cl^- и Na^+ . Действительно, в растворе HCl , NaOH и NaCl – сильные электролиты, т. е. существуют в виде ионов



Сокращая одинаковые ионы слева и справа, получаем ионную реакцию *нейтрализации* сильной кислоты сильным основанием:

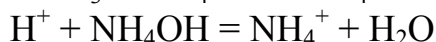
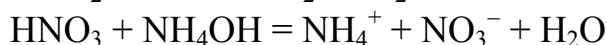
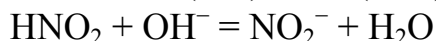
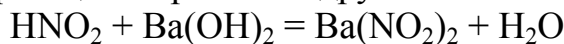


которая имеет место в приведённых выше реакциях нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. Движущей силой этой реакции

является образование слабодиссоциирующей молекулы H_2O . Она харак-

теризуется константой равновесия $K = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}$.

Если хотя бы один из реагентов – слабая кислота или слабое основани-

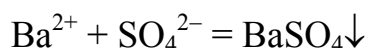
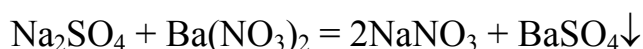


и характеризуется константами равновесия

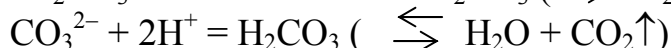
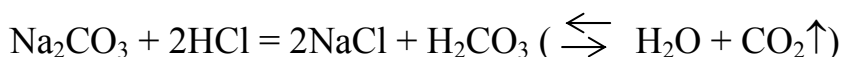
$$K = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]} \quad \text{и} \quad K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]},$$

в которых, кроме образования воды, играет роль диссоциация слабодиссоциирующего соединения (HNO_2 и NH_4OH – в приведенных примерах).

Другие обменные реакции также сопровождаются образованием слабых электролитов – слабодиссоциирующих осадков и молекул (что и является движущей силой этих реакций):

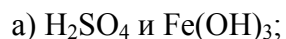


$$K = \frac{1}{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]};$$



$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}$$

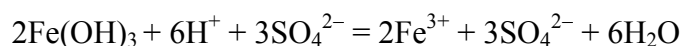
Пример 16. Записать в ионно-молекулярной форме уравнение реакций между следующими веществами:



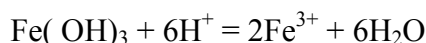
Решение. Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении образования малорастворимых веществ, осадков (см. табл. 6.2), газов или молекул слабых электролитов (см. табл. 6.3). Запишем уравнение реакции



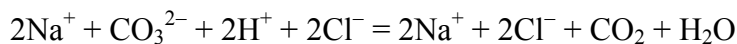
Так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – малорастворимое вещество, а H_2O – слабый электролит, их записываем в молекулярной форме:



Ионы, не участвующие в реакции, сокращаются. Конечное уравнение имеет вид



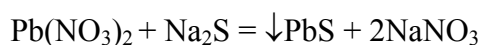
б) в результате реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$ получается кислота, которая в момент образования распадается на CO_2 (газ) и H_2O (слабый электролит):



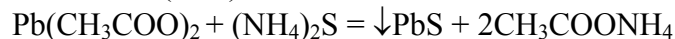
Конечное уравнение имеет вид $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Пример 17. По ионно-молекулярной реакции $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow$ составьте два молекулярных уравнения.

Решение. В левой части указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, из табл. 6.2 выбираем электролиты, содержащие эти ионы:



Или



Часто возникает необходимость быстрой качественной оценки силы оснований и кислот без использования соответствующих табличных данных. Поэтому полезно сформулировать несколько простейших правил, пригодных для растворов обычных ($\sim 0,1 \text{ M}$) концентраций.

Таблица 6.2

Растворимость солей и оснований в воде

Анионы	Катионы																		
	Li ⁺	K ⁺ , Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	–	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	–	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	–	H	P	P	P	P	P	H	P	P	H	–	P	P	–	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P		P	P	P	P	P	P	–	P	P	P	–	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	–	–	P	–	P
S ²⁻	P	P	P	H	H	–	P	P	P	H	H	–	H	H	H	–	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	–	–	H	H	–	H	–	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	–	P	P	H	–	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	–	H	H	H	H	H	H	–	–	–	H	H	–	H	–	H
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	–	–	H	H	P	H	–	–
PO ₄ ³⁻	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH ⁻	P	P	P	H	–	H	M	M	P	H	–	H	H	H	H	H	H	H	H

Примечание.

P – растворимое;

M – малорастворимое;

H – практически нерастворимое вещество;

прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой.

Таблица 6.3

**Константы и степени диссоциации
некоторых слабых электролитов**

Электролиты	Формула	Числовые значения констант диссоциации	Степень диссоциации в 0,1 Н растворе, в %
Азотистая кислота	HNO_2	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$	6,4
Аммиак (гидроксид)	NH_4OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	1,3
Муравьиная кислота	HCOOH	$K = 1,76 \cdot 10^{-4}$	4,2
Ортоборная кислота	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	0,007
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1 = 7,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	27
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	20
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$	0,07
Синильная кислота	HCN	$K = 7,2 \cdot 10^{-10}$	0,009
Угльная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$	0,17
Уксусная кислота	CH_3COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$	1,3
Фтороводородная кислота	HF	$K = 7,2 \cdot 10^{-4}$	8,5

1. Сильными являются основания, образованные щелочными, щелочно-земельными металлами и Tl^+ , причем их сила возрастает с ростом атомной массы и радиуса катиона. Остальные основания – слабые.

2. Сила оснований уменьшается с увеличением заряда катиона. Таким образом, с учетом правил 1 и 2 основания Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} – довольно сильные, их сила уменьшается в этом ряду; основание $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – средней силы, а $\text{Be}(\text{OH})_2$ – слабое.

3. Сила бескислородных кислот возрастает с уменьшением энергии связи Н–Э и уменьшением отрицательного заряда Э^{n-} .

Таким образом, в ряду HF , HCl , HBr , HI сила кислоты возрастает (HF – слабая кислота, хотя она и весьма активна во многих реакциях, например, растворяет стекло, кварц!); однако HF все же сильнее, чем H_2O и тем более чем H_3N .

4. В случае кислородных кислот общей формулы H_nXO_m можно сформулировать несколько правил:

а) отношение последовательных констант диссоциации многоосновных кислот $\frac{K_n}{K_{n-1}}$ составляет $10^{-4} - 10^{-5}$. Например, для фосфорной

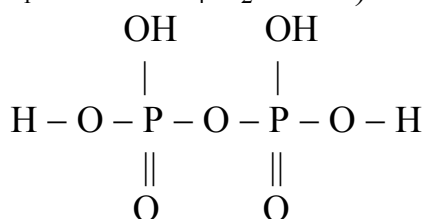
$$\text{кислоты } \frac{K_2}{K_1} = \frac{6,3}{7,4} \cdot 10^{-5} \quad \text{и} \quad \frac{K_3}{K_2} = \frac{4,4}{6,3} \cdot 10^{-5};$$

б) сила кислоты увеличивается с ростом $(m - n)$ в формуле кислоты, что объясняется оттягиванием электронной плотности на атомы кислорода, несвязанные с атомами водорода, что увеличивает полярность связи Н – О –.

Например, в HClO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 и H_3BO_3 величина $(m - n)$ равна 3, 2, 1 и 0 соответственно, поэтому сила кислот в этом ряду резко уменьшается (K_1 от 10^{10} в HClO_4 до примерно 10^{-10} в H_3BO_3);

в) при одинаковых формулах кислот их сила уменьшается с увеличением радиуса центрального атома. Например, H_3AsO_3 – слабая кислота, H_3SbO_3 – амфотерное соединение, H_3BiO_3 – почти не проявляет кислотных свойств, и лучше говорить, что $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – слабое основание.

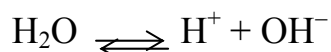
Естественно, что эти формальные правила имеют многие исключения. Например, при сравнении силы кислот и оснований этим способом необходимо, чтобы они имели одинаковые структурные формулы. Так, пиррофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ имеет $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5 \cdot 10^{-10}$; только переход от K_2 к K_3 подчиняется правилу 4а. Это связано с тем, что в молекуле имеется два эквивалентных атома фосфора и, соответственно, две пары эквивалентных атомов водорода, что и приводит к нарушению формального правила (хотя, по существу, между двумя парами атомов все же приблизительно выполняется правило 4а: $K_3/K_1 \approx 10^{-5}$ и $K_4/K_2 \approx 10^{-7}$):



6.5.3. Электролитическая диссоциация воды.

Водородный показатель

Ионное произведение воды. Особая роль воды в химии определяется, в частности, тем, что она широко используется для приготовления растворов и как среда для проведения реакций. Поэтому важное значение имеет собственная диссоциация воды на ионы:



Константа равновесия этой обратимой реакции называется константой диссоциации (K_d): $K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$.

Так как $[\text{H}_2\text{O}]$ – величина постоянная ($[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль}$) и мало отличающаяся от концентрации всех (диссоциировавших и недиссоциировавших) молекул воды, ее включают в константу, которую называют **ионным произведением воды (K_B)**:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_B, \quad (6.21)$$

т. е. $K_d = K_B/55,56$.

Ионные произведения (ИП) отличаются от константы равновесия на постоянную величину и поэтому обладают всеми свойствами константы равновесия. Например, ИП не зависят от концентраций ионов: если концентрация одного из них увеличивается, то другого – уменьшается так, что ИП остается неизменным. При 295 К ионное произведение воды (ИП) равно 10^{-14} . Отсюда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Ионное произведение, как и всякую константу равновесия, можно найти по термодинамическим данным ($\Delta G^0_{\text{дисс.}}$):

$$K_d = \exp(-\Delta G^0_{\text{дисс.}} / RT). \quad (6.22)$$

По этой формуле можно рассчитать стандартную энергию Гиббса для диссоциации воды:

$$\begin{aligned} \ln K_d &= -\Delta G^0_{\text{дисс.}} / RT; \\ \Delta G^0_{\text{дисс.}} &= -\ln K_d \cdot RT = \ln(10^{-14}/55,56) \cdot 8,31 \cdot 298 = \\ &= 53565 \text{ (Дж/моль)} = 53,565 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 18. Какова концентрация OH^- -ионов в 0,01 М растворе HCl .

Решение. В 0,01 М растворе сильного электролита HCl содержится 0,01 моль/л ионов H^+ . Используя выражение (6.21), получаем

$$0,01 [\text{OH}^-] = 10^{-14};$$

отсюда $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ (моль/л)}$.

Водородный показатель рН. В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- – основных. Кислотность или щелочность водных растворов может быть охарактеризована концентрацией ионов $[H^+]$ или $[OH^-]$. Для удобства вместо концентраций используют их отрицательные логарифмы:

$$pH = -\lg [H^+] \quad \text{и} \quad pOH = -\lg [OH^-]. \quad (6.23)$$

Для чистой воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ и $pH = pOH = 7$. Это нейтральная среда и нейтральные растворы. Если в растворе $[H^+] > [OH^-]$, то $pH < 7$, а $pOH > 7$ – это кислые растворы; в случае если $[H^+] < [OH^-]$, то $pH > 7$, а $pOH < 7$ – это щелочные растворы. Очевидно, что

$$pH + pOH = 14. \quad (6.24)$$

Таким образом, можно сказать, что в шкале рН от 0 до 7 – кислые, а от 7 до 14 – щелочные растворы.

Концентрации ионов H^+ и OH^- , кислотность и щелочность растворов определяют либо с помощью химических индикаторов – органических веществ, которые изменяют свою окраску в определенном интервале рН, либо с помощью специальных приборов – рН-метров. Например, лакмус имеет красную окраску при $pH < 5$, а синюю – при $pH > 8$; от 5 до 8 – диапазон перехода рН. В табл. 6.4 приведены характеристики наиболее часто встречающихся индикаторов.

Таблица 6.4

Индикаторы кислотности водных растворов

Индикатор	Интервал перехода рН	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Лакмус	5 ÷ 8	красная	синяя
Фенолфталеин	8,3 ÷ 10,0	бесцветная	красная
Метилловый фиолетовый	0 ÷ 3	желто-зеленая	фиолетово-голубая
Метилловый оранжевый	3,1 ÷ 4,4	красная	желтая

Пример 19. Определить рН и рОН 0,005 М раствора $Ca(OH)_2$.

Решение. Так как щелочь двухосновная, то $[OH^-] = 2C_{щелочи} = 0,01$ моль/л. Найдем $[H^+]$ по формуле (6.21):

$$K_b = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14},$$

$$[H^+] = \frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л;}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-12} = 12,$$

$$pOH = K_b - pH = 14 - 12 = 2.$$

или $pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-2} = 2.$

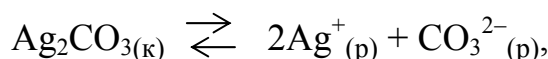
Раствор щелочной.

6.5.4. Произведение растворимости

подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто приходится иметь дело с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита.

Труднорастворимые электролиты при растворении полностью диссоциируют на ионы (в растворе нет нейтральных молекул).

Например, для труднорастворимого соединения Ag_2CO_3 можно записать следующий обратимый процесс:



а соответствующая ему константа равновесия будет называться **произведением растворимости**:

$$K = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}.$$

Этот процесс является гетерогенным, поэтому константа равновесия определяется только произведением концентраций ионов в растворе и не зависит от концентрации твердого компонента.

Правила записи выражений для произведения растворимости ничем не отличаются от правил записи любых выражений для K_p .

Произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, участвующих в равновесии, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту, при соответствующем ионе в уравнении равновесия.

ПР тесно связано с растворимостью (S моль/л). Так, для электролитов, имеющих катионы и анионы одинакового заряда (AgCl , PbS и др.), очевидно

$$S = \sqrt{\text{ПР}}, \quad \text{а} \quad \text{ПР} = S^2. \quad (6.25)$$

В общем случае разных зарядов катиона (n^+) и аниона (m^-)

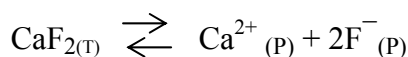
$$S = m+n \sqrt{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n}}, \quad \text{или} \quad \text{ПР} = m^m \cdot n^n \cdot S. \quad (6.26)$$

Очевидно, что ПР, кроме того, можно найти по термодинамическим данным, так как

$$\text{ПР} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{298}}{RT}\right). \quad (6.27)$$

Пример 20. $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11}$. Какова растворимость CaF_2 в воде (в граммах на литр и в моль на литр)?

Решение. Равновесие растворения описывается уравнением



Из каждого моля растворившегося CaF_2 в растворе появляются 1 моль ионов Ca^{2+} и 2 моль ионов F^- . Поэтому, обозначая растворимость фторида кальция, выраженную в моль на литр через X , молярные концентрации Ca^{2+} и F^- в растворе можно записать следующим образом: $[\text{Ca}^{2+}] = X$ и $[\text{F}^-] = 2X$. Выражение для произведения растворимости в данном случае имеет вид

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2.$$

Подставляя в него $[\text{Ca}^{2+}] = X$ и $[\text{F}^-] = 2X$, находим $\text{ПР} = X (2X)^2 = 4X^3 = 3,9 \cdot 10^{-11}$.

Отсюда

$$X = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{CaF}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,9 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Следовательно, растворимость CaF_2 , выраженная в моль/л, равна $2,1 \cdot 10^{-4}$.

Поскольку молярная масса CaF_2 равна 78,1 г/моль, то растворимость CaF_2 , выраженная в г/литр, составит $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л \cdot 78,1 г/моль = $1,6 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Пример 21. Какова растворимость (S) Ag_2CO_3 , если $\text{ПР} (\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,2 \cdot 10^{-12}$? Как изменится растворимость при добавлении в 1 литр насыщенного раствора 10,6 г Na_2CO_3 ? Какое количество Ag_2CO_3 выпадет при этом в осадок?

Решение. Растворимость найдем по формуле (6.26):

$$S = \sqrt[3]{\frac{6,7 \cdot 10^{-12}}{2^2 \cdot 1^1}} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

При растворении 10,6 г Na_2CO_3 в 1 л раствора добавляется $10,6/106 = 0,1$ моль ионов CO_3^{2-} . Если считать, что объем раствора при этом не изменяется, и учесть, что концентрация CO_3^{2-} до растворения Na_2CO_3 пренебрежимо мала, то равновесное значение $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1$ моль/л. Отсюда можно найти новую концентрацию Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot 0,1 = 6,7 \cdot 10^{-12}; \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{6,7 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Это соответствует вдвое меньшей концентрации Ag_2CO_3 , т. е. растворимость стала $S' = 4,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а из 1 л раствора выпало в осадок

$$1,19 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-6} = 1,149 \cdot 10^{-4} \text{ моль, или } 0,32 \text{ г } \text{Ag}_2\text{CO}_3.$$

Полученные результаты показывают, что при добавлении в насыщенный раствор одноименного иона в концентрации, значительно превышающей первоначальную, труднорастворимое вещество практически полностью выпадает в осадок. Этот эффект (выпадение осадка из насыщенного раствора при добавлении одноименного иона) носит название "**высаливание**". Он используется для извлечения ценных компонентов из растворов.

Из выражения для ПР следует, что при увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ионов электролита становится больше ПР . При этом равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка, так как величина ПР не зависит от концентрации. Та-

ким образом, условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости.

Пример 22. Будет ли образовываться осадок при смешении 0,1 л раствора нитрата свинца с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-3}$ М и 0,4 л раствора сульфата натрия с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-3}$ М? Если да, то сколько граммов?

Решение. Возможными продуктами реакции являются PbSO_4 и NaNO_3 . Соли натрия относятся к хорошо растворимым соединениям, однако PbSO_4 имеет $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Чтобы определить, будет ли происходить осаждение PbSO_4 , следует вычислить произведение концентраций ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} и сопоставить полученный результат с ПР .

При смешении двух растворов полный объем становится равным $0,1 + 0,4 = 0,5$ л. Число моль Pb^{2+} , содержащихся в 0,1 л раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-3}$ М, равно

$$0,1 \text{ л} \cdot (3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Концентрация Pb^{2+} в 0,5 л смеси растворов должна быть равна $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{0,5 \text{ л}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Число моль SO_4^{2-} в 0,4 л исходного раствора Na_2SO_4 равно

$$0,4 \text{ л} \cdot (5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Следовательно, $[\text{SO}_4^{2-}]$ в 0,5 л смеси растворов должна быть равна

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{0,5 \text{ л}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Находим произведение концентраций ионов:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (6,0 \cdot 10^{-4}) \cdot (4,0 \cdot 10^{-3}) = 2,4 \cdot 10^{-6}.$$

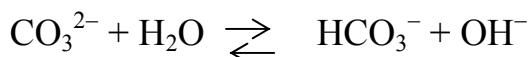
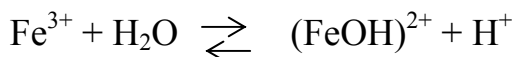
Поскольку произведение концентраций ионов $2,4 \cdot 10^{-6}$ больше ПР , в смеси растворов должно происходить осаждение PbSO_4 .

Чтобы определить, какое количество PbSO_4 выпадет в осадок, определим концентрацию ионов Pb^{2+} в растворе: $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

В 0,5 л содержится в 2 раза меньше – $2 \cdot 10^{-4}$ моль. Следовательно, в осадок выпадет $3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль или $m = n \cdot M = 10^{-4} \cdot 393 \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ г}$.

6.5.5. Гидролиз солей

При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на H^+ и OH^- с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого:

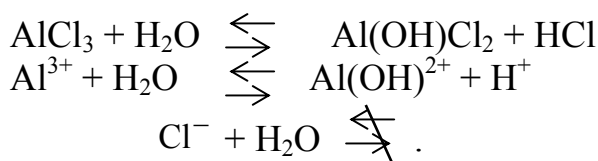


При этом изменяется рН раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название **гидролиз**, или, применительно к любому растворителю, **сольволиз**.

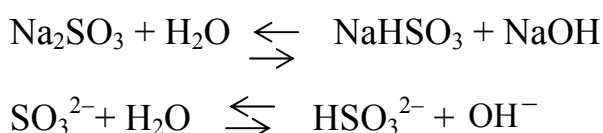
Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион или оба вместе – способны образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие соединения, а это, в свою очередь, происходит тогда, когда катион – сильно поляризующий (катион слабого основания), а анион – легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменяется рН среды. Если же катион образует сильное основание, а анион – сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются.

Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризующие катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} и др.) и сильно поляризуемые анионы (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , CN^- , S^{2-} и др.). И наоборот, слабо поляризующие катионы (Na^+ , Ca^{2+} ...) и слабо поляризуемые анионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ...) не гидролизуются. В то же время можно отметить, что сильно поляризующие катионы образуют слабые основания, а сильно поляризуемые анионы – слабые кислоты (о силе кислот и оснований см. в разд. 6.5.2). Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом:

1. *Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты* проходит по катиону, при этом может образоваться слабое основание или основная соль и рН раствора уменьшится:

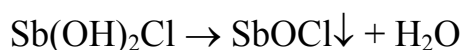
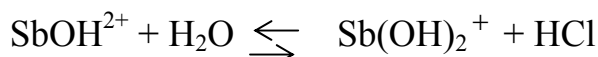
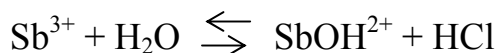
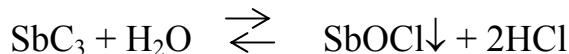


2. *Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания* проходит по аниону, при этом может образоваться слабая кислота или кислая соль и рН раствора увеличится:

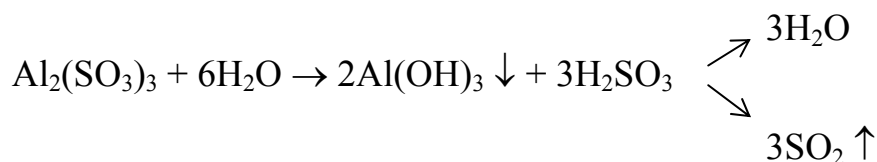


Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону – катиону или аниону, не идет дальше первой степени, так как обычно степень гидролиза по второй степени значительно меньше,

чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения. Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй степени вследствие образования малорастворимой оксосоли:

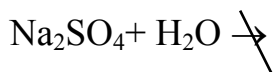


3. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит нацело с образованием слабой кислоты и слабого основания; pH раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания:

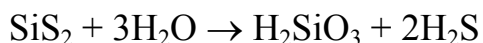
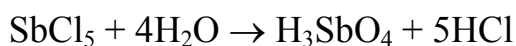


Реакция в этом случае идет до конца, так как при гидролизе катиона образуется H^+ , при гидролизе аниона – OH^- , далее происходит образование из них H_2O (с выделением энергии), что и смещает равновесие гидролиза вправо.

4. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает:



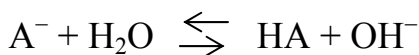
Особый случай гидролиза – гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (т. е. кислота):



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион.

Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

Количественные характеристики гидролиза. Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью α_{Γ} (доля гидролизованных единиц) и константой K_{Γ} . При этом K_{Γ} можно выразить через $K_{\text{в}}$ и $K_{\text{д}}$ слабой кислоты ($K_{\text{д.к-ты}}$) или основания ($K_{\text{д.осн}}$). Например, для гидролиза аниона



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.к-ты}}}; \quad (6.28)$$

для катиона:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.осн}}}. \quad (6.29)$$

Для соли слабого основания и слабой кислоты:

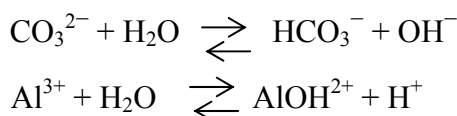
$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.осн}} \cdot K_{\text{д.к-ты}}}. \quad (6.30)$$

Между K_{Γ} и α_{Γ} существует такая же связь, как между $K_{\text{д}}$ и $\alpha_{\text{д}}$:

$$\alpha_{\Gamma} \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}. \quad (6.31)$$

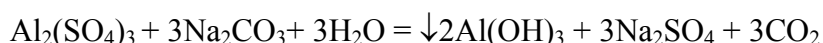
Пример 23. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 выпадает осадок и выделяется газ. Составьте ионное и молекулярное уравнения происходящих процессов.

Решение. В растворах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 , взятых порознь, устанавливается равновесие:



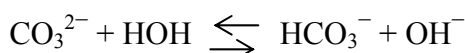
и гидролиз этих солей ограничивается практически этой первой стадией.

Если смешать растворы этих солей, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, так как ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O , равновесие смещается вправо и гидролиз идет до конца:



Пример 24. Добавлением каких из приведенных веществ можно уменьшить гидролиз соли Na_2CO_3 : а) HCl , б) NaOH , в) Na_2S ?

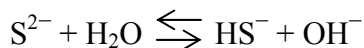
Решение. Запишем ионное уравнение гидролиза:



Поскольку процесс гидролиза является обратимым, то в соответствии с законом действия масс можно сместить равновесие в ту или иную сторону введением

в раствор кислоты или основания. В присутствии щелочи концентрация OH^- -ионов возрастает, равновесие смещается влево и гидролиз подавляется. При добавлении кислоты происходит связывание OH^- - и H^+ -ионов в воду и равновесие смещается вправо, гидролиз усиливается.

Следовательно, уменьшить гидролиз Na_2CO_3 можно добавлением NaOH и Na_2S (так как раствор соли Na_2S имеет за счет гидролиза щелочную среду):

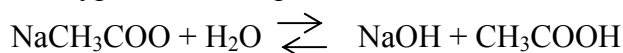


Пример 25. Указать, не производя вычислений, какая из двух солей – Na_2SO_3 или Na_2CO_3 сильнее гидролизуется?

Решение. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо сравнить константы диссоциации кислот – H_2SO_3 и H_2CO_3 . Из табл. 6.3 следует, что H_2SO_3 является более сильной кислотой ($K = 1,7 \cdot 10^{-2}$), чем H_2CO_3 ($K = 4,5 \cdot 10^{-7}$). Следовательно, Na_2CO_3 гидролизуется в большей степени, чем Na_2SO_3 .

Пример 26. Определить α_{Γ} , K_{Γ} и pH 0,01N раствора $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 6.3).

Решение. Запишем уравнение гидролиза



Так как NaOH – сильное основание, а CH_3COOH – слабая кислота, то среда будет щелочная. Найдем константу гидролиза по формуле (6.28)

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.к-ты}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,556 \cdot 10^{-9}.$$

Найдем степень гидролиза по формуле (6.31)

$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{0,556 \cdot 10^{-9}}{0,01}} = 2,36 \cdot 10^{-4}.$$

Для нахождения pH рассчитаем концентрацию ионов OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \alpha_{\Gamma} \cdot C_{\text{M}} = 2,36 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

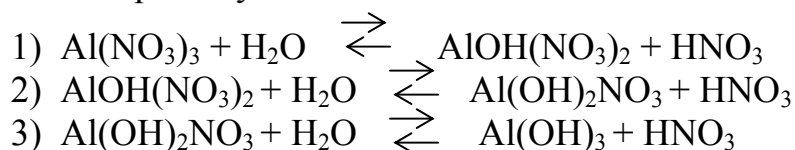
Определим $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 2,36 \cdot 10^{-6} = 2,24$.

Определим, далее, по формуле (6.24) кислотность

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,24 = 11,76.$$

Среда действительно сильно щелочная.

В случае гидролиза солей многовалентных кислот и оснований, в принципе, нужно учитывать гидролиз по второй, третьей, и т. д. ступеням. Например, в случае гидролиза нитрата алюминия процесс гидролиза идет по трем ступеням:



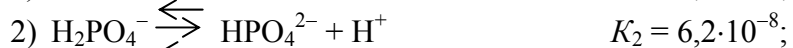
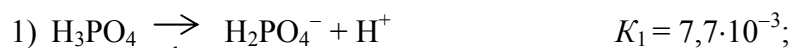
Однако обычно достаточно учета гидролиза по первой ступени, так как $K_{д,к-ты}$ и $K_{д,осн}$, подставляемые в формулы (6.28–6.30), отличаются для последовательных ступеней диссоциации в десятки и сотни тысяч раз.

Пример 27. Рассчитать константы и степени гидролиза для 0,1М раствора K_3PO_4 . Нужно ли учитывать 2-ю и 3-ю степени гидролиза? Определить рН раствора.

Решение. Дана соль сильного основания и слабой кислоты, значит, гидролиз идет только по аниону. Запишем ионные уравнения гидролиза для всех ступеней гидролиза:



Роль слабой кислоты для первой ступени играет ион HPO_4^{2-} , для второй – $H_2PO_4^-$ и для третьей – H_3PO_4 ; соответственно константа диссоциации кислоты для первой ступени будет K_3 , для второй – K_2 и для третьей – K_1 (см. табл. 6.3):



Тогда, в соответствии с формулой (6.28),

$$K_{r1} = \frac{K_B}{K_{д,3}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}; \quad K_{r2} = \frac{K_B}{K_{д,2}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 0,161 \cdot 10^{-6};$$

$$K_{r3} = \frac{K_B}{K_{д,1}} = \frac{10^{-14}}{7,7 \cdot 10^{-3}} = 0,13 \cdot 10^{-11}.$$

Степень гидролиза рассчитываем по формуле (6.31), учитывая, что $C_1 = C(PO_4^{3-}) = 0,1$; $C_2 = C(HPO_4^{2-}) = \alpha_{r1} \cdot C_1$; $C_3 = C(H_2PO_4^-) = \alpha_{r2} \cdot C_2$;

$$\alpha_{r1} = \sqrt{\frac{K_{r1}}{C_1}} = \sqrt{\frac{7,7 \cdot 10^{-3}}{0,1}} = 2,8 \cdot 10^{-2}, \quad \text{т. е. } 2,8 \%;$$

$$C_2 = \alpha_{r1} \cdot C_1 = 0,49 \cdot 0,1 = 0,049.$$

$$\text{Отсюда } \alpha_{r2} = \sqrt{\frac{K_{r2}}{C_2}} = \sqrt{\frac{0,161 \cdot 10^{-6}}{0,049}} = 1,25 \cdot 10^{-3}, \quad \text{т. е. } 0,125 \%;$$

$$C_3 = \alpha_{r2} \cdot C_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,049 = 6,1 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Отсюда } \alpha_{r3} = \sqrt{\frac{K_{r3}}{C_3}} = \sqrt{\frac{0,13 \cdot 10^{-11}}{6,1 \cdot 10^{-5}}} = 1,46 \cdot 10^{-7}, \quad \text{т. е. } 1,46 \cdot 10^{-9} \%.$$

Проведенные расчеты показывают, что действительно вклад второй и третьей ступеней незначителен. Поэтому при расчете рН используем данные по первой ступени:

$$[OH^-] = \alpha_{r1} \cdot C_1 = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3}, \quad \text{откуда } pOH = -\lg 2,8 \cdot 10^{-3} = 2,55.$$

Окончательно получаем $pH = 14 - pOH = 11,45$.

Раздел 7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

7.1. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

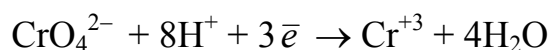
Окислительно-восстановительными (ОВР) называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Под степенью окисления (ω) понимают стехиометрическую валентность² со знаком «+» или «-». Знак «+» присписывают более электроположительному элементу (металлу), а «-» – более электроотрицательному (неметаллу).

Окисление-восстановление – это единый, взаимосвязанный процесс. **Окисление соответствует увеличению степени окисления элемента, а восстановление – ее уменьшению.**

Во многих пособиях придерживаются толкования окисления как потери электронов, а восстановления – как их присоединения. Этот подход, предложенный русским ученым Писаржевским (1916 г.), применим к электрохимическим процессам на электродах, относится к разрядке (зарядке) ионов и молекул.

Однако объяснение изменения степеней окисления как процессов отрыва и присоединения электронов в общем случае неверно. Оно может быть применено к некоторым простым ионам типа $\text{Cl}^- - \bar{e} \rightarrow \text{Cl}$. Для изменения степени окисления атомов в сложных ионах типа $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ уменьшению положительной степени окисления хрома с +6 до +3 соответствует реальное увеличение положительного заряда (на Cr в CrO_4^{2-} реальный заряд $\approx +0,2$ от заряда электрона, а на Cr^{+3} – от +2 до +1,5 в разных соединениях).

Перенос заряда от восстановителя к окислителю, равный изменению степени окисления, происходит при этом с участием других частиц, например ионов H^+ :



Представленная запись носит название **полуреакции**.

Атом, находящийся в **высшей степени окисления**, может быть только **окислителем**; если он находится в **низшей степени окисления** – только **восстановителем**, а если он обладает **промежуточной степенью окисления**, то может быть и **окислителем**, и **восстановителем**.

² Стехиометрическая валентность ($V_{\text{стх}}$) определяется как частное от деления атомной массы (A) на массу эквивалента ($M_{\text{ЭК}}$) данного атома, т. е. это число эквивалентов в атоме: $V_{\text{стх}} = A / M_{\text{ЭК}}$.

Например: N^{+5} (HNO_3), S^{+6} (H_2SO_4) – проявляют только окислительные свойства (высшая степень окисления); N^{+4} (NO_2), S^{+4} (SO_2) – проявляют окислительные и восстановительные свойства (промежуточные степени окисления); N^{-3} (NH_3), S^{-2} (H_2S) – проявляют только восстановительные свойства (низшие степени окисления).

Пример 1. Исходя из степеней окисления (ω) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , $KMnO_4$, определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства?

Решение. Степень окисления (ω) N в указанных соединениях равна соответственно -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая); (ω)S равна соответственно $+4$ (промежуточная), $+6$ (высшая); (ω) Mn равна соответственно $+4$ (промежуточная), $+7$ (высшая). Отсюда NH_3 , H_2S – только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , $KMnO_4$ – только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 – окислители и восстановители.

Пример 2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а) H_2S и HI; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и $HClO_4$?

Решение. а) степень окисления S в H_2S равна -2 , а I в HI равна -1 . Так как и сера, и иод находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут;

б) в H_2S $\omega(S) = -2$ (низшая); в H_2SO_3 $\omega(S) = +4$ (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является в этом случае окислителем; H_2S – восстановителем, а продуктом может быть S ($\omega = 0$);

в) в H_2SO_3 $\omega(S) = +4$ (промежуточная); в $HClO_4$ $\omega(Cl) = +7$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства, а продуктами могут быть H_2SO_4 и HCl.

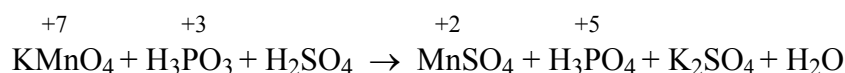
Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения окислительно-восстановительной реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов.

7.1.1. Уравнивание ОВР

Рассмотрим некоторые методы составления уравнений для реакций окисления-восстановления.

Метод баланса степеней окисления. Для нахождения коэффициентов учитывают правило, согласно которому суммарное изменение степеней окисления окислителя и восстановителя в реакции равно нулю, т. е. повышение степени окисления восстановителя равно ее понижению у окислителя.

Пример 3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции



Решение. Вычисляем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в уравнениях:

восстановитель $5 \left| \text{P}^{+3} \rightarrow \text{P}^{+5}, \quad \Delta\omega = (+5) - (+3) = +2 \text{ процесс окисления}; \right.$

окислитель $2 \left| \text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}, \quad \Delta\omega = (+2) - (+7) = -5 \text{ процесс восстановления}. \right.$

Изменение степеней окисления ($\Delta\omega_{\text{В}}$) восстановителя должно быть равно изменению степени окисления ($\Delta\omega_{\text{ОК}}$) окислителя. Общее наименьшее кратное для изменения степеней окисления $\Delta\omega_{\text{В}}$ и $\Delta\omega_{\text{ОК}}$ равно десяти. Разделив это число на 5, получим коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении десяти на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь следующий вид:



Пример 4. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, принимая максимальное восстановление последней.

Решение. Цинк, как любой металл, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как *p*-элемента VI А группы равна –2. Цинк как металл II В группы имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в уравнениях:

восстановитель $4 \left| \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2}, \quad \Delta\omega = +2 \text{ процесс окисления}; \right.$

окислитель $1 \left| \text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{-2}, \quad \Delta\omega = -8 \text{ процесс восстановления}. \right.$

Составляем уравнение реакции $4\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

Перед H_2SO_4 стоит коэффициент 5, а не 1, так как еще четыре молекулы кислоты идут на связывание четырех ионов Zn^{2+} (т. е. H_2SO_4 – и окислитель, и среда реакции). Далее по балансу атомов водорода определяют количество (моль) воды. Для проверки правильности подобранных коэффициентов подсчитывают баланс кислорода.

При повышении степени окисления протекает процесс окисления, а само вещество является восстановителем. При понижении степени окисления протекает процесс восстановления, а само вещество является окислителем.

Описанный метод уравнивания ОВР носит название «метод баланса по степеням окисления».

Излагаемый в большинстве пособий по химии и широко используемый на практике **метод электронного баланса** для уравнивания ОВР можно применять с оговорками о том, что степень окисления не равна заряду.

Метод полуреакций. В тех случаях, когда реакция протекает в водном растворе (расплаве), при составлении уравнений исходят не от изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих

веществ, а от изменения зарядов реальных частиц, т. е. учитывают форму существования веществ в растворе (простой или сложный ион, атом или молекула нерастворенного или слабодиссоциирующего в воде вещества). В этом случае при составлении ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций следует придерживаться той же формы записи, которая принята для ионных уравнений обменного характера, а именно: малорастворимые, малодиссоциированные и газообразные соединения следует писать в молекулярной форме, а ионы, не изменяющие своего состояния, – исключать из уравнения. При этом процессы окисления и восстановления записывают в виде отдельных полуреакций. Уравняв их по количеству атомов каждого вида, полуреакции складывают, умножив каждую на такой коэффициент, который уравнивает изменение заряда окислителя и восстановителя.

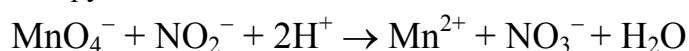
Метод полуреакций точнее отражает истинные изменения веществ в процессе окислительно-восстановительных реакций и облегчает составление уравнений этих процессов в ионно-молекулярной форме.

Поскольку из одних и тех же реагентов могут быть получены разные продукты, в зависимости от характера среды (кислотного, щелочного, нейтрального), для таких реакций в ионной схеме, кроме частиц, выполняющих функции окислителя и восстановителя, обязательно указывается частица, характеризующая реакцию среды (т. е. ион H^+ , или ион OH^- , или молекула H_2O).

Пример 5. Используя метод полуреакций, расставьте коэффициенты в реакции

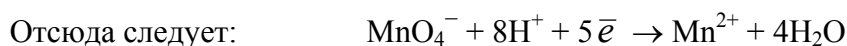


Решение. Записываем реакцию в ионном виде, учитывая, что все вещества, кроме воды, диссоциируют на ионы:

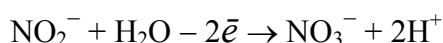


(K^+ и SO_4^{2-} остаются без изменения, поэтому в ионной схеме их не указывают). Из ионной схемы видно, что окислитель перманганат-ион (MnO_4^-) превращается в Mn^{2+} -ион и при этом освобождаются четыре атома кислорода.

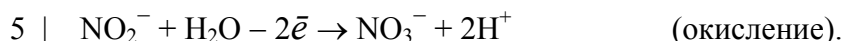
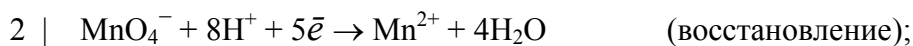
В кислой среде каждый освобождающийся окислителем атом кислорода связывается с $2H^+$ с образованием молекулы воды.



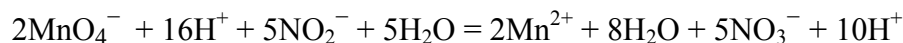
Находим разницу зарядов продуктов и реагентов $\Delta q = +2 - 7 = -5$ (знак « \leftarrow » показывает, что протекает процесс восстановления и $5e^-$ присоединяется к реагентам). Для второго процесса, превращения NO_2^- в NO_3^- , **недостающий кислород поступает из воды к восстановителю, и в результате образуется избыток ионов H^+** , при этом реагенты теряют $2e^-$:



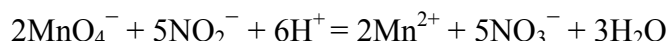
Таким образом получаем



Умножая члены первого уравнения на 2, а второго – на 5 и складывая их, получим ионно-молекулярное уравнение данной реакции



Сократив одинаковые частицы в левой и правой части уравнения, получаем окончательно ионно-молекулярное уравнение

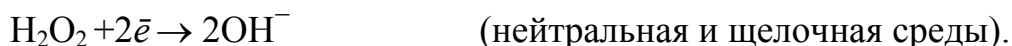


По ионному уравнению составляем молекулярное уравнение



В щелочной и нейтральных средах можно руководствоваться следующими правилами: **в щелочной и нейтральной среде каждый освобождающийся окислителем атом кислорода соединяется с одной молекулой воды, образуя два гидроксид-иона (2ОН⁻), а каждый недостающий – поступает к восстановителю из двух ОН⁻-ионов с образованием одной молекулы воды в щелочной среде, а в нейтральной – поступает из воды с освобождением двух ионов Н⁺.**

Если в окислительно-восстановительной реакции участвует пероксид водорода (H₂O₂), надо учитывать роль H₂O₂ в конкретной реакции. В H₂O₂ кислород находится в промежуточной степени окисления (–1), поэтому пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях проявляет окислительно-восстановительную двойственность. В тех случаях, когда H₂O₂ является **окислителем**, полуреакции имеют следующий вид:

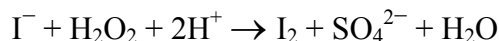


Если пероксид водорода является **восстановителем**, то

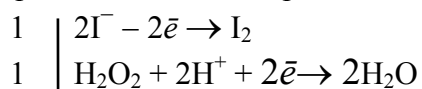


Пример 6. Уравнять реакцию $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Решение. Записываем реакцию в ионном виде:



Составляем полуреакции, учитывая, что H₂O₂ в этой реакции является окислителем и реакция протекает в кислой среде:



Конечное уравнение – $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

7.1.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ. Реакции, рассмотренные в примерах 2–6, относятся к этому типу.

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых степень окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества. По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений. Например, в реакции



изменяет степень окисления азот ($\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+4}$) и атом кислорода ($\text{O}^{-2} \rightarrow \text{O}_2^0$), находящиеся внутри молекулы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования, дисмутации). В этом случае степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается. Реакции диспропорционирования характерны для соединений или элементов веществ, соответствующих одной из промежуточных степеней окисления элемента.

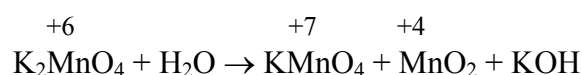
Пример 7. Используя все вышеизложенные методы, уравнять реакцию



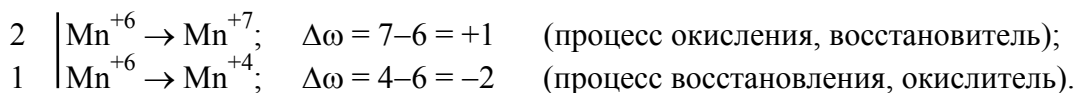
Решение

- Метод баланса степеней окисления.

Определим степени окисления участвующих в окислительно-восстановительном процессе элементов до и после реакции:



Из сравнения степеней окисления следует, что марганец одновременно участвует в процессе окисления, повышая степень окисления с +6 до +7, и в процессе восстановления, понижая степень окисления с +6 до +4:



Поскольку в данной реакции окислителем и восстановителем выступает одно и то же вещество (K_2MnO_4), коэффициенты перед ним суммируются. Записываем уравнение

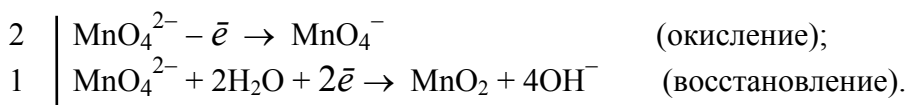


- Метод полуреакций.

Реакция протекает в нейтральной среде. Составляем ионную схему реакции, учитывая при этом, что H_2O является слабым электролитом, а MnO_2 – малорастворимый в воде оксид:



Записываем полуреакции



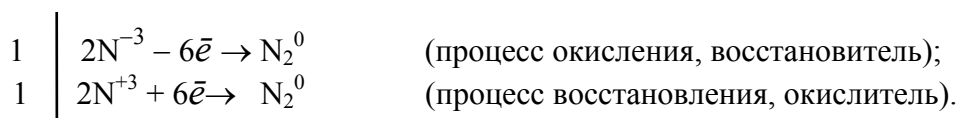
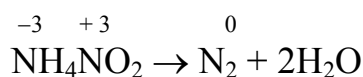
Умножаем на коэффициенты и складываем обе полуреакции, получаем суммарное ионное уравнение



Молекулярное уравнение – $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$

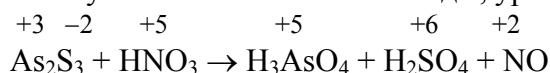
В этом случае K_2MnO_4 является одновременно и окислителем, и восстановителем.

Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента (т. е. обратные ранее рассмотренным), являются процессами **контрдиспропорционирования** (коммутации), например:

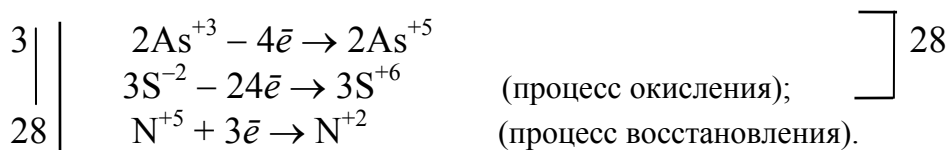


Наиболее сложными являются окислительно-восстановительные реакции, в которых окислению или восстановлению подвергаются одновременно атомы или ионы не одного, а двух или нескольких элементов.

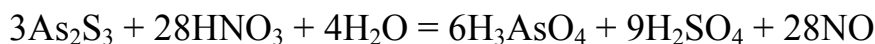
Пример 8. Используя вышеизложенные методы, уравнять реакцию



• Метод баланса степеней окисления:

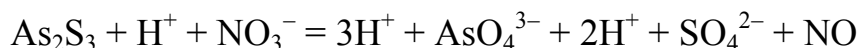


Суммируем левые и правые части с учетом полученных коэффициентов и записываем уравнение:

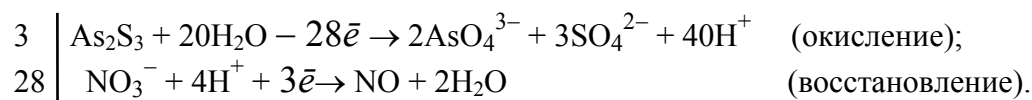


• Метод полуреакций.

Записываем ионную схему реакции, учитывая, что сульфид мышьяка – нерастворимое в воде соединение, а оксид азота – газ:



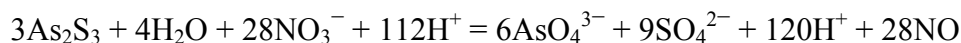
Записываем полуреакции



Складываем обе полуреакции с учетом полученных коэффициентов:

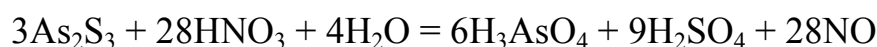


После сокращения одинаковых частиц в левой и правой части получаем



Из 112 ионов водорода 28 ионов войдут в HNO_3 ; в левой части остается $112 - 28 = 84\text{H}^+$; в правой части 18 ионов водорода войдут в H_3AsO_4 и 18 – в H_2SO_4 . Таким образом, в правой части останется $120 - 36 = 84\text{H}^+$, которые сокращаем.

Окончательное уравнение имеет вид



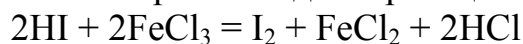
В данном методе автоматически получили, что вода участвует в реакции и находится в левой части уравнения.

7.1.3. Эквиваленты окислителя и восстановителя

При вычислении эквивалентов элементов и их соединений уже указывалось, что их значения определяются характером превращений, которые они претерпевают в химических реакциях. Это положение сохраняет свою силу при вычислении эквивалентов окислителей и восстановителей, поскольку окислительно-восстановительный процесс очень часто протекает различно, в зависимости от концентрации окислителя или восстановителя, температуры, среды и т. д.

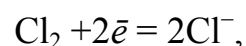
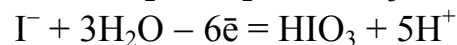
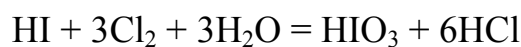
Эквивалентная масса окислителя и восстановителя определяется делением молярной массы на **изменение степени окисления** (на 1 моль вещества) в рассматриваемой реакции.

Например, действуя в качестве восстановителя, HI окисляется солями железа (III) до элементарного йода по реакции



В этой реакции показатель эквивалентности (Z) восстановителя равен 1 (на 1 моль HI), а его эквивалентная масса $M_{\text{эк}} = \frac{M}{Z} = \frac{128}{1} = 128$ (г/моль).

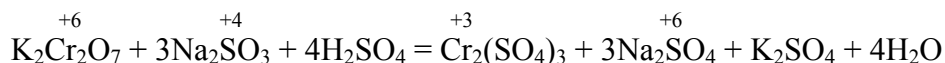
Если же к раствору HI добавить избыток хлорной воды, что приведет к образованию иодноватистой кислоты по реакции



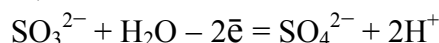
то показатель эквивалентности восстановителя равен шести, т. е.

$$M_{\text{ЭК}} = \frac{M}{Z} = \frac{128}{6} = 21,3 \text{ (г/моль)}.$$

Пример 9. Определить эквивалентные массы окислителя и восстановителя в реакции



Решение. Окислителем в этой реакции является $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а восстановителем – Na_2SO_3 :



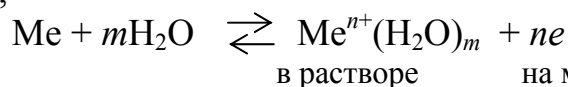
Отсюда $M_{\text{ЭК}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{|\Delta\omega_{\text{ок}}|} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль};$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{|\Delta\omega_{\text{восст.}}|} = \frac{126}{2} = 63 \text{ г/моль}.$$

7.2. Химические источники электрической энергии

Так как окислительно-восстановительные реакции сопровождаются переносом заряда, то их можно осуществлять действием электрического тока и, наоборот, получать электрический ток за счет их протекания.

Понятие об электродном потенциале. Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл–раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла. Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона,



Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется *равновесным электродным потенциалом*.

Значение ϕ нельзя определить по абсолютной величине. Поэтому потенциалы всех электродов определяют по отношению к стандартному водородному полуэлементу (электроду) (см. рис. 7.1), потенциал которого принимают равным нулю: $\phi_{298}^0(2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 0$. Он состоит из сосуда с 1 Н раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением $P = 101,3 \text{ кПа}$.

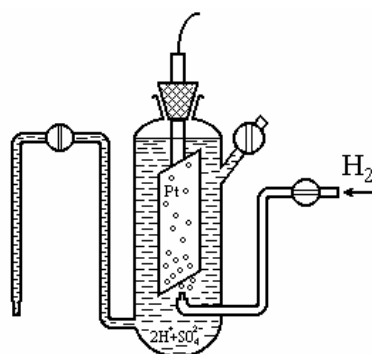


Рис. 7.1. Стандартный водородный электрод

На электроде устанавливается равновесие $2H^+_{p-p} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$. Нулевое значение ϕ^0 для этого электрода определяется и тем, что $\Delta G^0_f(H^+) = \Delta G^0_f(H_2) = 0$. Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона (процесс установления равновесия ускоряется, но само состояние равновесия, т. е. функции ΔH , ΔU , ΔG , ΔS , остается неизменным при постоянной температуре).

Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях (т. е. ϕ^0_{298}) табулированы. Для металлов по химическим данным (Н. Н. Бекетовым), а затем путем измерения ϕ^0_{298} установлен ряд активности металлов (ряд напряжений, табл. 7.1).

Таблица 7.1

Стандартные электродные потенциалы ϕ^0 некоторых металлов (ряд напряжений)

Электрод	ϕ^0 , В	Электрод	ϕ^0 , В	Электрод	ϕ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Mn ²⁺ /Mn	-1,180	2H ⁺ /H ₂	0,000
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Sb ³⁺ /Sb	+0,200
K ⁺ /K	-2,924	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Cr ³⁺ /Cr	-0,740	Cu ²⁺ /Cu	+0,340
Ba ²⁺ /Ba	-2,900	Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Cu ⁺ /Cu	+0,520
Ca ²⁺ /Ca	-2,870	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,790
Na ⁺ /Na	-2,714	Co ²⁺ /Co	-0,270	Ag ⁺ /Ag	+0,800
Mg ²⁺ /Mg	-2,370	Ni ²⁺ /Ni	-0,250	Hg ²⁺ /Hg	+0,850
Al ³⁺ /Al	-1,700	Sn ²⁺ /Sn	-0,136	Pt ²⁺ /Pt	+1,190
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Pb ²⁺ /Pb	-0,127	Au ³⁺ /Au	+1,500
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,580	Fe ³⁺ /Fe	-0,037	Au ⁺ /Au	+1,700

Электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$; $[Me^{n+}] = 1 \text{ моль/л}$) относительно стандартного водородного электрода, называется **стандартным электродным потенциалом** ме-

талла и обозначается φ^0 . Стандартный электродный потенциал является количественной характеристикой химической активности металла, т. е. его способности отдавать свои валентные электроны и переходить в раствор в виде ионов.

Чем меньше величина φ , тем сильнее выражена восстановительная активность металла.

Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала используется формула Нернста

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}], \quad (7.1)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал металла; n – число электронов, принимающих участие в процессе; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹); T – абсолютная температура (К).

Если в приведенном уравнении заменить постоянные числовыми значениями, то оно примет следующий вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0 + \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \cdot 2,3 \lg[\text{Me}^{n+}] = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]. \quad (7.2)$$

Из выражений (7.1) и (7.2) видно, что при стандартной концентрации катионов, равной 1 М, $\varphi = \varphi^0$, т. е. равновесный электродный потенциал металла равен его стандартному потенциалу.

Гальванический элемент Даниэля – Якоби. Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное движение электронов – электрический ток.

Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах своих солей. Примером может служить гальванический элемент Даниэля–Якоби (см. рис. 7.2).

Он состоит из медной и цинковой пластинок, опущенных в растворы своих солей. На поверхности цинковой пластинки устанавливается равновесие $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует потенциал $\varphi^0 = -0,76$ В (см. табл. 7.1). На поверхности медной пластинки устанавливается равновесие $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует равновесный потенциал $\varphi^0 = +0,34$ В.

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка (анод) к меди (катод). В результате этого процесса равновесие

на аноде (Zn) сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка (происходит растворение анода). В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет выделение меди на катоде.

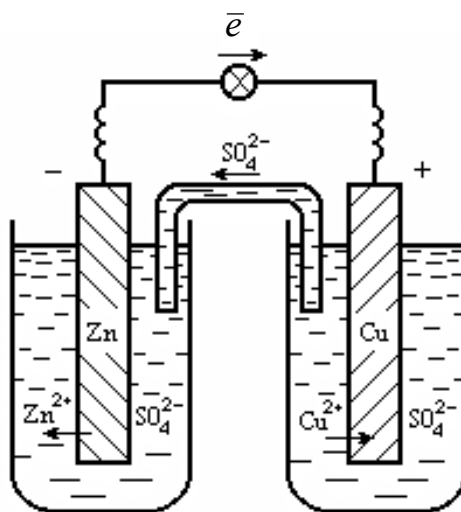
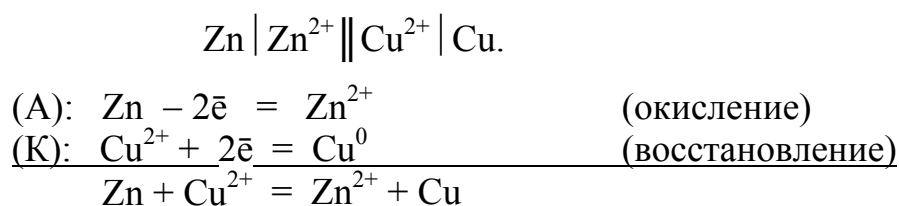


Рис. 7.2. Медно-цинковый гальванический элемент:

- 1 – цинковый электрод – анод; 2 – медный электрод – катод; 3 – ионный ключ-электролит, проводящий ионы SO_4^{2-} ; 4 – электронный проводник

Устройства, в которых на электродах самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых получается электрическая энергия, называются **гальваническими элементами**. Электрод, на котором протекает **процесс окисления**, называется **анодом**; другой электрод, на котором осуществляется **процесс восстановления**, называется **катодом**.

Схема гальванического элемента, заменяющая рисунок, записывается следующим образом:



Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется **токообразующей**.

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС). Электрическая работа, получаемая с помощью гальванического элемента, будет максимальной, когда элемент работает в условиях, наиболее близких к обратимым. Максимальная разность потенциалов электродов данного гальванического элемента, которая определяется в условиях

равновесия, называется его *электродвижущей силой* (ЭДС). Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента. При стандартных условиях

$$\text{ЭДС}^0 = \Delta\varphi^0 = \varphi^0_{\text{катода}} - \varphi^0_{\text{анода}} \quad (7.3)$$

Пример 10. Вычислить ЭДС гальванического элемента, составленного из магниевых и свинцовых электродов, в котором $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$.

Решение. $\varphi^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ В}$; $\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$ (см. табл. 7.1); φ^0 магниевых электрода меньше, т. е. Mg является более активным металлом, поэтому в гальваническом элементе магний будет анодом, а свинец – катодом.

На электродах будут протекать следующие процессы:

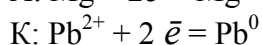
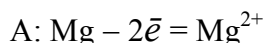


Схема гальванического элемента записывается так: $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$.

Для расчета ЭДС необходимо найти электродные потенциалы. Согласно уравнению (7.2)

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Mg}^{2+}] = -2,37 + 0,0295 \lg 0,1 = -2,4 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 + 0,0295 \lg 0,001 = -0,13 + 0,0295 \cdot (-3) = -0,22 \text{ В};$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = -0,22 - (-2,4) = 2,18 \text{ В}.$$

Пример 11. Определить ЭДС гальванического элемента, составленного из серебряных электродов, опущенных в 0,0001 M и 0,1 M растворы AgNO_3 .

Решение. Гальванический элемент может быть составлен не только из различных, но и одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита различной концентрации (**концентрационные элементы**). Найдем электродные потенциалы по формуле Нернста (7.2):

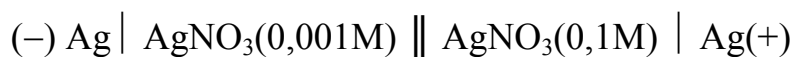
$$\varphi^1_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \cdot \lg 0,001 = 0,8 + 0,059 \cdot (-3) = 0,62 \text{ В};$$

$$\varphi^2_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \cdot \lg 0,1 = 0,8 - 0,059 = 0,74 \text{ В}.$$

Поскольку $\varphi^1 < \varphi^2$, электрод, опущенный в 0,001 M раствор, будет являться анодом:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В}.$$

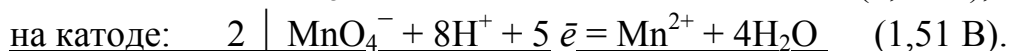
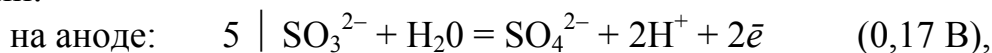
Схема такого гальванического элемента записывается так:



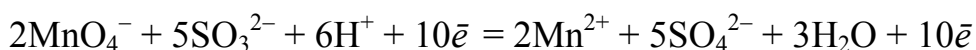
Как уже было показано на примере водородного электрода, электроды, а следовательно и гальванические элементы могут быть созданы не только для реакции окисления-восстановления металлов, но и для любых веществ и окислительно-восстановительных реакций, происходящих в растворах или расплавах. Например, для реакции в растворе



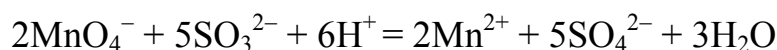
процессы окисления и восстановления можно разделить в виде полуреакций:



Суммируем:



Токообразующая реакция



Для осуществления таких реакций обычно используют катализатор, который одновременно является проводником электронов, например платину (рис. 7.3).

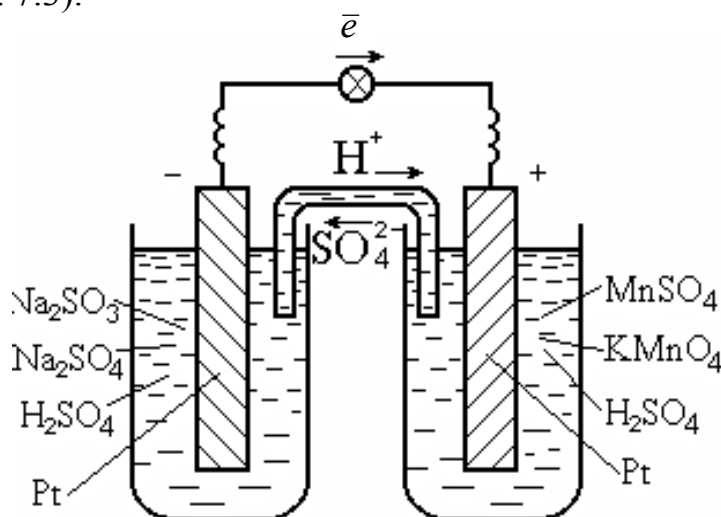


Рис. 7.3. Гальванический элемент на окислительно-восстановительной реакции в растворе

Схема гальванического элемента:



Значения стандартных электродных потенциалов полуреакций приводятся в справочниках.

ЭДС такого элемента при стандартных условиях можно определить как разность потенциалов для полуреакций восстановления (окислителя) и окисления (восстановителя)

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} = \Delta\varphi^0 &= \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \varphi^0(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) = \\ &= 1,51 - 0,17 = 1,34 \text{ В}. \end{aligned}$$

Если при этом ЭДС положительна, то реакция возможна при стандартных условиях, так как ΔG реакции и электрическая работа (ЭДС) связаны между собой соотношением

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta \varphi, \quad (7.4)$$

где F – постоянная Фарадея (заряд, переносимый одним молем элементарных зарядов ($F = 96485$, или ≈ 96500 Кул/моль \cdot экв)); n – заряд, переносимый одной частицей (для Zn^{2+} и Cu^{2+} $n = 2$);

$$\Delta \varphi = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{ок-ля}} - \varphi_{\text{восст-ля}}.$$

Таким образом, разность потенциалов на электродах можно не только непосредственно измерить, но и вычислить из чисто химических экспериментальных данных. В случае нестандартных условий потенциал электрода и ЭДС элемента рассчитывается по формуле Нернста (7.1). Например, для рассматриваемой реакции

$$\text{ЭДС} = \Delta \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[MnO_4^-]^2 \cdot [SO_3^{2-}]^5 \cdot [H^+]^6}{[Mn^{2+}]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^5}$$

($n = 10$). Так как концентрации реагентов находятся под знаком логарифма, то зависимость $\Delta \varphi$ от них слабая.

7.3. Направление окислительно-восстановительных реакций

По величинам окислительно-восстановительных потенциалов можно судить о направлении протекания окислительно-восстановительных реакций. Исходя из уравнения (7.4), которое связывает разность потенциалов полуреакций с изменением свободной энергии Гиббса ΔG , и помня, что возможность протекания любого химического процесса обусловлена отрицательным значением ΔG , можно сделать следующий вывод: *окислительно-восстановительная реакция будет самопроизвольно протекать в таком направлении, при котором полуреакция с более высоким значением окислительно-восстановительного потенциала выступает в качестве окислителя по отношению к полуреакции с более низким потенциалом.*

При этом учтено, что в таблицах значения φ^0 приведены для полуреакций в одном направлении – окисления.

Иными словами, окислительно-восстановительная реакция может протекать в том случае, если разность потенциалов полуреакций соответствующего гальванического элемента положительна.

По мере протекания реакции концентрации окисленной и восстановленной форм в полуреакциях изменяются таким образом, что потен-

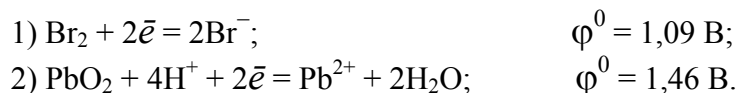
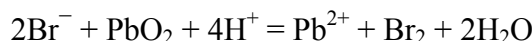
циал окислителя уменьшается, а восстановителя – возрастает. В результате разность потенциалов уменьшается, движущая сила процесса ослабевает. Окислительно-восстановительная реакция будет протекать до тех пор, пока потенциалы полуреакций не станут равными. При равенстве потенциалов в системе устанавливается химическое равновесие.

В первом приближении уже путем сравнения стандартных потенциалов полуреакций можно решить вопрос, какая из них способна выполнить функцию окислителя или восстановителя по отношению к другой. Для этого стандартные потенциалы должны существенно отличаться один от другого. Например, цинк ($\varphi^0 = -0,76$ В) будет восстанавливать (вытеснять) медь ($\varphi^0 = +0,34$ В) из водного раствора ее соли при любой практически осуществимой концентрации этого раствора. Но, если разность стандартных потенциалов невелика (стандартные потенциалы близки), необходимо рассчитать действительные потенциалы с учетом концентраций по уравнению (7.2) и только после этого решать вопрос о направлении протекания данной окислительно-восстановительной реакции.

Пример 12. Установить возможность и направление протекания реакции



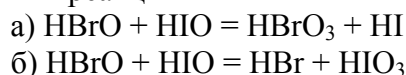
Решение. Чтобы ответить на вопрос, запишем реакцию в ионном виде, разделив ее на полуреакции, и запишем стандартные потенциалы полуреакций:



Согласно выражению (7.4) $\Delta\varphi = \varphi_{\text{ок-ля}} - \varphi_{\text{восст-ля}} = 1,46 - 1,09 = 0,37 \text{ В} > 0$.

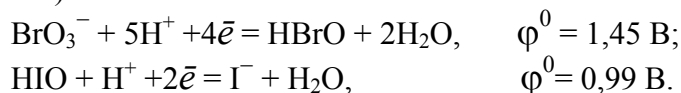
Следовательно, $\Delta G < 0$, т. е. реакция будет протекать слева направо. Из сопоставления потенциалов видно, что PbO_2 в кислой среде имеет больший потенциал, следовательно, он может окислить ионы Br^- , которые образуют при этом Br_2 .

Пример 13. Определить возможность протекания окислительно-восстановительных реакций



Решение. Запишем соответствующие полуреакции и соответствующие им потенциалы:

для реакции а)

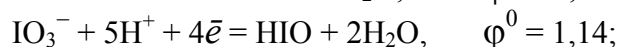
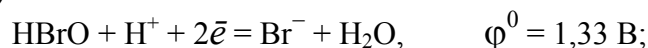


Используя уравнение (7.3), найдем разность окислительно-восстановительных потенциалов

$$\Delta\varphi^0 = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{восст-ля}}^0 = 0,99 - 1,45 = -0,46 \text{ В}.$$

Так как $\Delta\varphi^0 < 0$, то $\Delta G > 0$, следовательно, реакция невозможна (она протекает в обратном направлении);

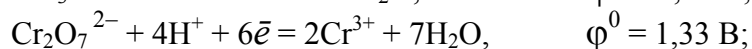
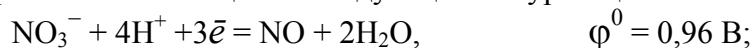
для реакции б)



$\Delta\varphi^0 = \varphi^0_{\text{ок-ля}} - \varphi^0_{\text{восст-ля}} = 1,33 - 1,14 = 0,19 \text{ В}$. Поскольку для данной реакции $\Delta\varphi^0 > 0$, то реакция возможна.

Пример 14. Можно ли ионы Cr^{3+} окислить в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ действием NO_3^- -иона?

Решение. Действуя как окислитель, ион NO_3^- восстанавливается до NO , поэтому будем сравнивать потенциалы следующих полуреакций:



$\Delta\varphi^0 = \varphi^0_{\text{ок-ля}} - \varphi^0_{\text{восст-ля}} = 0,96 - 1,33 = -0,37 \text{ В}$; $\Delta G > 0$, т. е. NO_3^- -ион не может быть окислителем по отношению к Cr^{3+} -иону в стандартных условиях.

Наоборот, двухромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и ее соли («бихроматы») окисляют NO в HNO_3 .

7.4. Электролиз

Если электрический ток может вырабатываться за счет химических реакций, то и за счет внешнего источника электрической энергии эти реакции могут быть проведены.

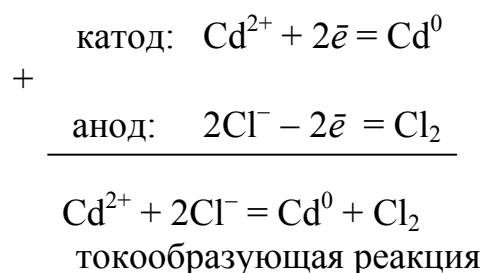
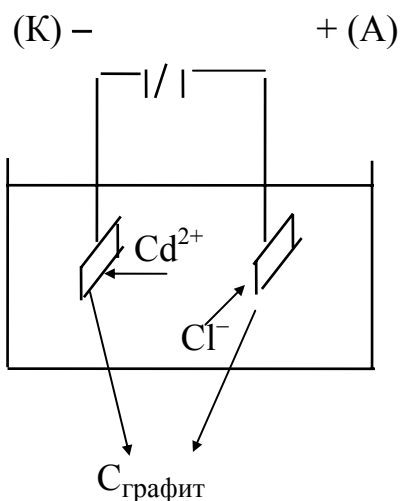
Окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита, называются электролизом. При этом на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления.

При электролизе могут быть использованы два типа анодных электродов: активные (расходуемые) и инертные (нерасходуемые). Активный анод окисляется, переходя в раствор в виде ионов, а инертный является только электродом, через который в раствор (или расплав) передаются электроны. Инертные электроды обычно изготавливают из графита или платины.

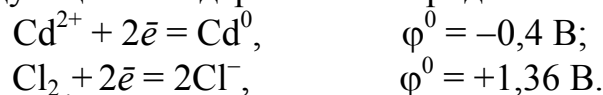
Рассмотрим, например, электролиз расплава соли CdCl_2 . При плавлении происходит электролитическая диссоциация соли:



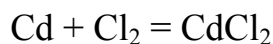
Если теперь в сосуд, содержащий это вещество, опустить два инертных электрода из графита и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов (см. рис. 7.4). При этом на катоде будет происходить восстановление ионов кадмия, а на аноде – окисление ионов хлора:

Рис. 7.4. Электролиз раствора (расплава) CdCl_2

Через короткое время на инертных электродах осядут металлический кадмий и газообразный хлор (в виде пузырьков) и инертные электроды превратятся в активные – в кадмиевый и хлорный соответственно, имеющие следующие стандартные электродные потенциалы:



Возникшему ГЭ будет соответствовать токообразующая реакция, обратная электролизу:



Как видно из величин и знаков этих потенциалов, возникшая ЭДС направлена навстречу внешнему источнику напряжения при электролизе. Следовательно, **минимальное напряжение (напряжение разложения)**, которое необходимо приложить для электролиза, определяется ЭДС гальванического элемента (ГЭ), возникающего в этом процессе. В данном случае

$$\text{ЭДС}^0 = 1,36 - (-0,4) = 1,76 \text{ В.}$$

Эта величина, однако, найдена для стандартных условий, которые часто не выполняются (нарушаются) при электролизе. Отклонение напряжения электролиза (и ЭДС ГЭ) от стандартного значения называется **поляризацией**. Имеется несколько причин поляризации электродов:

- **концентрационная поляризация** – изменение концентрации ионов у электрода в результате протекания реакции (тока);
- **катодное и анодное перенапряжение** – замедленное протекание реакций на электродах;
- **пассивация** электродов (образование на поверхностях труднорастворимых, плохопроводящих пленок).

Для предотвращения поляризации в растворы или электроды добавляют специальные вещества – **деполяризаторы**. Величина поляризации может быть порядка 0,5 В, что существенно как для электролиза, так и для ГЭ.

Последовательность электродных процессов. В рассмотренном выше примере электролиза расплава CdCl_2 в электролите имелся только один вид катионов и анионов. Однако часто на практике в электролите присутствуют несколько видов ионов или недиссоциированных молекул.

В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух (или большего числа) процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого требует меньшей затраты энергии. Это правило вытекает из законов термодинамики.

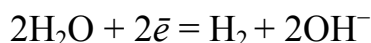
В частности, **порядок разрядки ионов** на электродах из смеси (раствора) при ее электролизе определяется потенциалом соответствующего электрода с учетом поляризации: **первым на катоде выделяется (разряжается) тот ион, потенциал которого больше; на аноде в первую очередь разряжаются (окисляются) ионы, потенциал которых меньше.**

Так как существует поляризация, то определять порядок разрядки ионов на электродах по стандартным значениям потенциалов нельзя, нужно знать экспериментальные значения потенциалов при определенных условиях. Установлено, что перенапряжение при разрядке ионов металлов на катоде наименьшее, поэтому они ведут себя при электролизе приблизительно в соответствии с их стандартными потенциалами. Наибольшее перенапряжение имеет место при разрядке сложных ионов (NO_3^- , SO_4^{2-} и др.), а также на газовых электродах (водородном, кислородном).

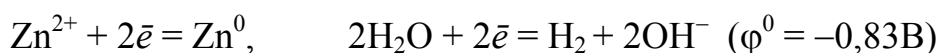
В соответствии с экспериментальными данными сформулированы качественные **правила для электролиза разбавленных растворов солей**, которые учитывают тот факт, что в растворе соли, кроме ее собственных ионов, имеются ионы и молекулы самой воды (H_2O , H^+ , OH^-), которые также могут участвовать в электролизе.

Катодные процессы

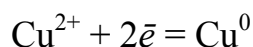
1. Катионы металлов, стоящих в ряду напряжений до Al, и сам Al не разряжаются на катоде; в этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды по уравнению



2. Катионы металлов, находящихся в ряду напряжений после Al до H, разряжаются параллельно с водородом:



3. Ионы благородных и малоактивных металлов, потенциал которых больше, чем потенциал водородного электрода, разряжаются в первую очередь, и разряд ионов водорода или молекул воды не происходит:

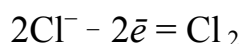


Анодные процессы. Анионы также можно расположить в ряд по возрастанию восстановительной активности:



Однако порядок разрядки также не полностью подчиняется этому ряду. Поэтому сформулированы следующие правила:

1. Простые анионы Cl^- , Br^- , S^{2-} и др. (кроме F^-) на аноде разряжаются сами:

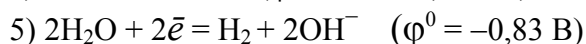
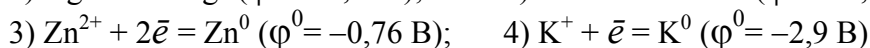


Сложные анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- и т. д.) и F^- на аноде не разряжаются, происходит окисление воды:

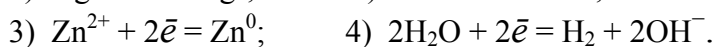
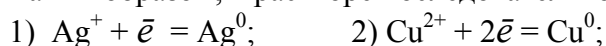


Пример 15. В какой последовательности будут восстанавливаться ионы металлов K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , имеющихся в растворе, при пропускании через него электрического тока?

Решение. Разряд катионов металлов на катоде при электролизе сопровождается присоединением электронов, следовательно, катионы металлов при этом проявляют окислительную способность. Поэтому в первую очередь будут восстанавливаться катионы металлов, имеющих больший потенциал (см. табл. 7.1):

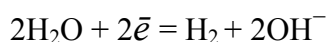


Таким образом, в растворе последовательность восстановления следующая:

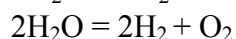
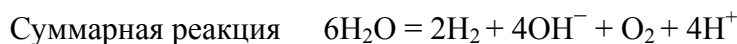


Пример 16. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора Na_2SO_4 на угольных (инертных) электродах.

Решение. Поскольку для процесса $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0 \quad \varphi^0 = -2,71 \text{ В}$, то на катоде будет происходить восстановление воды:



На аноде при электролизе солей функцию восстановителей выполняют кислотные остатки. Если кислотный остаток не содержит кислорода, то окисляется сам кислотный остаток, если же в состав кислотного остатка входит кислород, то легче окисляется вода по схеме $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$



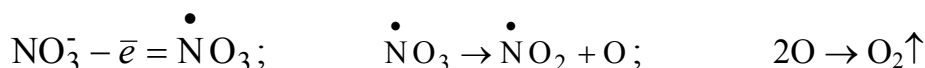
В этом случае соль не участвует в электродных процессах, а происходит электролиз воды. Массовая доля соли в растворе при этом увеличивается.

Такой метод получения H_2 и O_2 лучше, чем электролиз чистой воды, так как добавление соли (или щелочи) приводит к увеличению электропроводности на несколько порядков, что увеличивает производительность установок.

Все вышесказанное верно для **разбавленных** растворов солей. В концентрированных растворах и расплавах на электродах происходит разрядка сложных анионов и активных катионов с последующими реакциями. Например, в концентрированном растворе H_2SO_4 на аноде:



Для азотнокислых солей в концентрированных растворах и расплавах возможны реакции



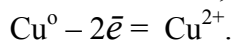
Отметим, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как для расплавления необходимо нагревание до высоких температур.

Все рассмотренные выше примеры описывали процессы, происходящие при электролизе с использованием инертных электродов. Однако анод может быть **активным**, т. е. участвовать в процессе окисления. В этом случае говорят, что протекает **электролиз с растворимым анодом**. При этом в качестве электролита берется соединение элемента, входящего в состав анода. На катоде и аноде происходит одна реакция в разных (противоположных) направлениях. Поэтому $\Delta\varphi^0 = 0$.

К одному из многих интересных применений этого метода относится рафинирование (очистка) металлической меди. Электролиз с растворимым анодом используется также для нанесения покрытий с целью защиты от коррозии или для декоративных целей.

Пример 17. Какие процессы будут проходить на электродах при электролизе раствора сульфата меди и хлорида кадмия в случае использования активного анода?

Решение. При прохождении электрического тока через раствор CuSO_4 на катоде протекает процесс восстановления:



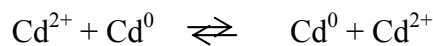
Таким образом, $\Delta\varphi^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 = 0$.

В растворе CdCl_2 с анодом из Cd :



токообразующая

реакция –



7.5. Количественные законы электролиза

Реакции электролиза являются такими же химическими реакциями, как и все остальные, т. е. по ним можно производить стехиометрические расчеты. Но для них существуют специфичные количественные соотношения, названные в честь ученого, установившего эти законы.

Законы Фарадея

1. Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита:

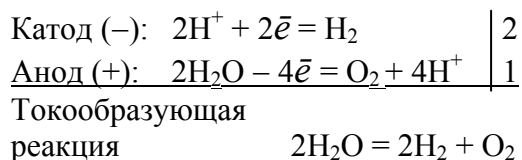
$$m = \frac{M_{\text{эк}} I \cdot t}{F}, \quad (7.5)$$

где m – масса выделившегося или подвергшегося превращению вещества; $M_{\text{эк}}$ – эквивалентная масса вещества (г/моль·экв); I – сила тока (а); t – время (с); F – постоянная Фарадея (96500 Кл /моль· экв), т. е. количество электричества, необходимое для выделения или превращения одного моля эквивалента вещества; $\frac{M_{\text{эк}}}{F}$ – электрохимический эквивалент.

2. При прохождении одного и того же количества электричества через раствор или расплав электролита массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Пример 18. Ток силой 6 А проходил в течение 1,5 часа через разбавленный раствор H_2SO_4 . Вычислить массу разложившейся воды и объемы H_2 и O_2 , выделившихся на электродах (0 °С и 760 мм рт. ст.).

Решение. В растворе кислота диссоциирует по уравнению



Процессы электролиза подчиняются закону Фарадея (7.5):

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{9 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,02 \text{ г.}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение (7.5) в следующей форме:

$$V = \frac{V_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot t}{F}, \quad (7.6)$$

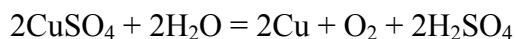
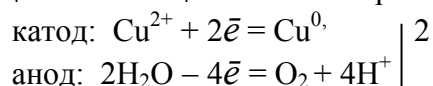
где V – объем выделившегося газа; $V_{\text{ЭК}}$ – его эквивалентный объем.

Поскольку при н.у. $V_{\text{ЭК}}$ водорода равен 11,2 л/моль, а кислорода – 5,6 л/моль (см. разд. 1), то получаем

$$V(\text{H}_2) = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,76 \text{ л}, \quad V(\text{O}_2) = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 1,88 \text{ л}.$$

Пример 19. При электролизе раствора сульфата меди на аноде выделилось 350 мл кислорода (н. у.). Сколько граммов меди выделилось при этом на катоде?

Решение. $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Согласно правилам, сформулированным выше,



Эквивалентный объем кислорода при н. у. составляет 5,6 л, следовательно, 350 мл составляет 0,0625 (0,35/5,6) моль эквивалентов. Значит, столько же моль эквивалентов меди выделится и на катоде (2-й закон Фарадея). Отсюда находим массу меди:

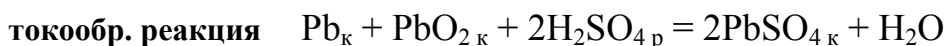
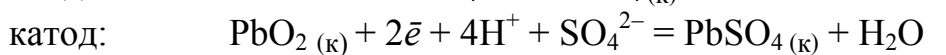
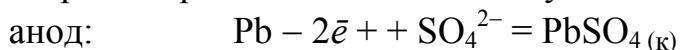
$$m = n \cdot M = 0,0625 \cdot 31,77 = 1,98 \text{ г} \quad (M_{\text{ЭК}}(\text{Cu}) = M_{\text{Cu}} \cdot 1/2 = 63,54/2 = 31,77 \text{ г/моль экв}).$$

7.6. Использование электрохимических реакций

Применение ЭХР весьма многообразно. Прежде всего – это химические источники тока: гальванические элементы и аккумуляторы. Последние отличаются от обычных ГЭ тем, что это обратимо работающие устройства. После расходования реагентов на получение электрической энергии эти реагенты регенерируются при пропускании тока; при этом происходят реакции, обратные тем, что протекают в режиме ГЭ. Обычные ГЭ часто неудобны для этих целей из-за сильной поляризации электродов и необратимых реакций. Из наиболее широко используемых рассмотрим работу свинцового кислотного аккумулятора. В основе его действия лежит электрохимическая цепь

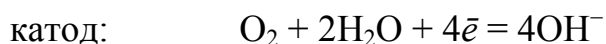
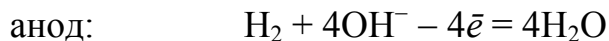


Разрядка происходит за счет следующих полуреакций:



Зарядка аккумулятора происходит по обратным реакциям – реакциям электролиза.

Еще одно применение ГЭ – **топливные ГЭ**. Это элементы, в которых в качестве реагентов используются топлива (H_2 , C , CH_4 и др.). Преимуществом топливного ГЭ является высокий КПД, достигающий 90 %, в то время как в обычном топливно-энергетическом цикле он обычно менее 40 %. Если в качестве топлива взять H_2 , окислителя – O_2 и электролита – KOH , то на электродах протекают процессы



Токообразующая реакция



ЭДС в таком элементе можно вычислить по формуле (7.4):

$$\Delta\varphi^0_{298} = -\frac{\Delta G^0_{298}}{n \cdot F} = \frac{-574 \cdot 10^3}{4 \cdot 96496} = 1,5 \text{ В.}$$

Подобные топливные элементы, однако, не получили пока широкого распространения из-за невозможности преодоления ряда технических проблем.

Электролиз растворов и расплавов широко используют в промышленности (например, при получении металлов), в том числе и для синтеза некоторых соединений (например, как показано выше, можно получать производные $H_2S_2O_8$). Кроме того, он используется для очистки металлов электролизом растворов; очистка основана на разных скоростях осаждения разных металлов; для этих же целей используется электролиз растворов с растворимым анодом.

Широкое использование находят электрохимические реакции в различных измерительных приборах (образцовые гальванические элементы, электрические методы анализа: рН-метрия, кондуктометрия, полярография и др.).

7.7. Коррозия металлов

Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов, это разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока. Примером коррозионных процессов электрохимического характера является разрушение деталей машин и различных металлических конструкций в почвенных, грунтовых, речных и морских водах, во влажной атмосфере, в технических растворах, под действием

смазочно-охлаждающих жидкостей, применяемых при механической обработке металлов и т. д.

Причиной электрохимической коррозии является образование на поверхности металла большого количества микрогальванических пар, которые возникают по следующим причинам:

1. Наличие примесей металлов или других веществ, отличающихся по активности от основного металла.

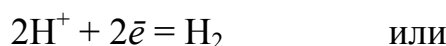
2. Структурная неоднородность поверхности металла, что определяет наличие участков с разной активностью.

3. Неравномерность распределения деформаций в металле после термической и механической обработки и др.

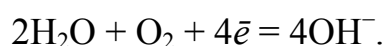
При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

• анодный – окисление металла: $\text{Me} - n\bar{e} = \text{Me}^{n+}$

• катодный – восстановление ионов водорода в кислой среде:



молекул кислорода, растворенного в воде, в случае атмосферной коррозии:



Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются *деполяризаторами*. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – деполяризатором является кислород.

Пример 20. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. При таком контакте возникает гальванический элемент. Цинк имеет более отрицательный потенциал (–0,763 В), чем кадмий (–0,403) (см. табл. 7.1), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом.

Анодный процесс: $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$

Катодный процесс: в кислой среде – $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$

в нейтральной среде – $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$

Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии в нейтральной среде будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Скорость коррозии тем больше, чем сильнее различаются электродные потенциалы металлов, т. е. чем дальше они расположены друг от друга в ряду напряжений. Кроме того, скорость коррозии повышается при увеличении концентрации электролита и повышении температуры.

Защита от коррозии. Все методы защиты условно делятся на следующие группы:

а) легирование металлов (эффективный, хотя и дорогой метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла вследствие образования на их поверхностях прочных оксидных пленок. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др.);

б) защитные покрытия (металлические, неметаллические);

в) электрохимическая защита (этот метод основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала – протектора, а также катодной или анодной поляризацией за счет тока от внешнего источника);

г) изменение свойств коррозионной среды (для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении, например снижают концентрацию H^+ -ионов – подщелачивание, удаляют кислород и др.).

Пример 21. Какие процессы протекают при коррозии оцинкованного и луженого железа а) в кислой среде; б) на воздухе?

Решение. 1. Оцинкованное железо получают, покрывая железо тонким слоем цинка. При таком контакте возникает гальванический элемент. Цинк имеет более отрицательный потенциал ($-0,763$ В), чем железо ($-0,44$ В) (см. табл. 7.1), поэтому он является анодом, а железо – катодом.

- Схема ГЭ записывается в кислой среде: $(-) Zn | HCl | Fe (+)$.
 Анодный процесс: $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$
 катодный процесс: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$

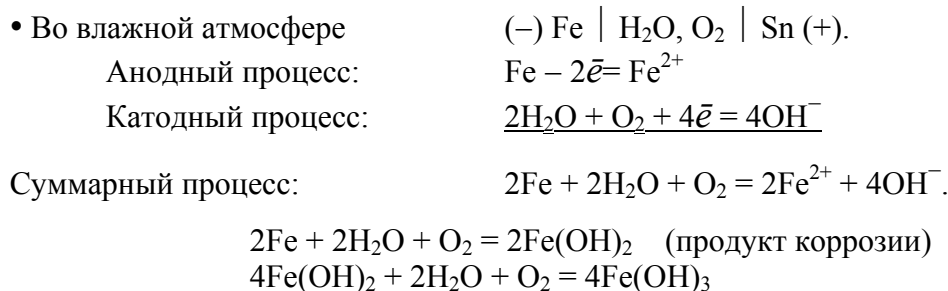
Следовательно, цинк в этом случае корродирует вместо железа. Подобная защита металла, при которой он играет роль катода в процессе электрохимической коррозии, называется **катодной защитой**, а цинк в этом случае является **анодным покрытием**.

- Для коррозии на воздухе схема ГЭ $(-) Zn | H_2O, O_2 | Fe (+)$.
 Анодный процесс: $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$
 катодный процесс: $2H_2O + O_2 + 4\bar{e} = 4OH^-$

Цинк защищает железо от коррозии даже после нарушения целостности покрытия.

2. Так называемую «белую жечь» получают, покрывая тонким слоем олова листовое железо. Сравнение электродных потенциалов железа ($-0,44$ В) и олова ($-0,13$ В) показывает, что железо окисляется легче олова, поэтому железо в этой паре играет роль анода.

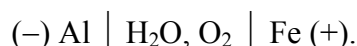
- В кислой среде $(-) Fe | HCl | Sn (+)$.
 Анодный процесс: $Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}$
 катодный процесс: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$



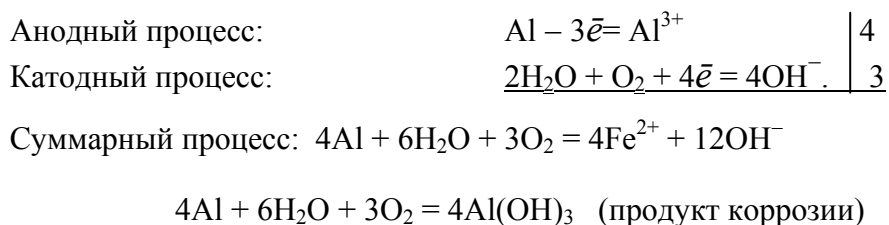
Олово защищает железо лишь до тех пор, пока защитный слой остается неповрежденным. Стоит только его повредить, как на железо начинают воздействовать воздух и влага. Олово даже ускоряет коррозию железа, потому что служит катодом в электрохимическом процессе коррозии. Подобная защита металла, при которой он играет роль анода в процессе электрохимической коррозии, называется **анодной защитой**, а олово в этом случае является **катодным покрытием**.

Пример 22. Как будет протекать процесс коррозии в том случае, если железную водосточную трубу прибить к дому алюминиевыми гвоздями?

Решение. Сравнение электродных потенциалов железа ($-0,44$ В) и алюминия ($-1,7$ В) показывает, что алюминий в этой паре является анодом, а железо – катодом. Схема ГЭ:



Таким образом, вблизи алюминиевого гвоздя труба будет защищена от коррозии. Однако алюминиевый гвоздь должен в этих условиях быстро корродировать, и в конце концов труба упадет. Продуктом коррозии будет белый порошок гидроксида алюминия.





СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 1998. – 557 с.
2. Фролов В. В. Химия. – М.: Высш. шк., 1986. – 545 с.
3. Лучинский Г. П. Курс химии. – М.: Высш. шк., 1985. – 416 с.
4. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1985. – 702 с.
5. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1994. – 640 с.
6. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 640 с.
7. Зайцев О. С. Общая химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 352 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ	4
Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ.	
СОСТАВ ВЕЩЕСТВА	6
1.1. Основные понятия и определения	6
1.2. Атомно-молекулярное учение	7
1.2.1. Моль. Эквивалент и эквивалентные массы.....	8
1.2.2. Газовые законы	10
1.2.3. Эквивалент. Эквивалентные массы	11
1.2.4. Определение атомных и молекулярных масс.....	15
1.2.5. Химические формулы. Валентность.....	18
1.2.6. Структурные формулы.....	22
1.2.7. Уравнения химических реакций	25
1.2.8. Классификация химических реакций	27
Раздел 2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	30
2.1. Строение атома	30
2.1.1. Корпускулярно-волновое описание движения электрона в атоме. Квантовые числа	30
2.1.2. Экспериментальные предпосылки квантовой теории строения атома	32
2.1.3. Квантовый характер света	33
2.1.4. Корпускулярно-волновые свойства микрообъектов.....	34
2.2. Волновая теория строения атома	35
2.2.1. Основные положения	35
2.2.2. Квантовые числа.....	36
2.2.3. Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме	38
2.3. Периодическая система и изменение свойств элементов	43
2.3.1. Электронное строение атомов и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.....	43
2.3.2. Изменение свойств элементов в Периодической системе.....	46
Раздел 3. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	53
3.1. Основные характеристики химической связи	53
3.1.1. Спектры молекул	55
3.1.2. Магнитные свойства.....	56
3.2. Современные теории химических связей	57
3.2.1. Общие принципы квантово-механических теорий	57
3.2.2. Ковалентная связь. Теория валентных связей	57
3.2.3. Теория молекулярных орбиталей (МО)	80
3.2.4. Ионные связи и поляризация.....	85
3.2.5. Теории металлической связи.....	87
3.2.6. Кристаллические решетки	89
3.3. Водородные связи	90
3.4. Межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса	92
3.5. Комплексные соединения	93
3.5.1. Определения, составные части и классификация	93
3.5.2. Равновесие в растворах комплексных соединений.....	95
3.5.3. Изомерия комплексных соединений	97
3.5.4. Химическая связь в комплексных соединениях.....	97

Раздел 4. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ	105
4.1. Определения. Первый закон термодинамики	105
4.2. Тепловые эффекты химических реакций.....	107
4.2.1. Термохимические уравнения	107
4.2.2. Термохимические расчеты. Закон Гесса и его следствия.....	108
4.2.3. Тепловые эффекты некоторых превращений	114
4.3. Направление химических реакций.....	115
4.3.1. Энтропия.....	115
4.3.2. Энтальпийный и энтропийный факторы. Энергия Гиббса.....	117
4.4. Химическое равновесие	120
4.4.1. Константа равновесия	121
4.4.2. Свободная энергия и константа равновесия	123
4.4.3. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	126
Раздел 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....	128
5.1. Основные понятия и представления	128
5.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов	130
5.3. Зависимость скорости от температуры	131
5.4. Катализ	135
Раздел 6. РАСТВОРЫ.....	139
6.1. Основные характеристики растворов и других дисперсных систем	139
6.2. Способы выражения концентрации растворов	141
6.3. Термодинамика растворения и растворимость	144
6.4. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов.....	146
6.5. Свойства растворов электролитов	153
6.5.1. Характеристики растворов электролитов и их коллигативные свойства	153
6.5.2. Диссоциация кислот, оснований и солей. Обменные реакции в растворах электролитов	155
6.5.3. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель	161
6.5.4. Произведение растворимости.....	164
6.5.5. Гидролиз солей	166
Раздел 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	172
7.1. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)	172
7.1.1. Уравнивание ОВР	173
7.1.2. Типы окислительно-восстановительных реакций.....	177
7.1.3. Эквиваленты окислителя и восстановителя.....	179
7.2. Химические источники электрической энергии.....	180
7.3. Направление окислительно-восстановительных реакций	186
7.4. Электролиз.....	188
7.5. Количественные законы электролиза.....	193
7.6. Использование электрохимических реакций	194
7.7. Коррозия металлов.....	195
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	199



Учебное издание

САВЕЛЬЕВ Геннадий Гаврилович
СМОЛОВА Лариса Михайловна

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Научный редактор,
д.х.н. профессор *Г.Г. Савельев*

Редактор *Н.Т. Синельникова*

Верстка *Л.А. Егорова*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати Формат 60×84/16.

Бумага «Снегурочка». Печать Хегох.


Усл. печ. л. 11,86. Уч.-изд. л. 10,73.

Заказ . Тираж экз.



Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru

Приложение 1

Таблица 1. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА (8-клеточная форма)

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII					
1	H 1,008 водород	1												(H)			2 4,003 гелий	He		
2	Li 6,941 литий	3	Be 9,012 бериллий	4	5 10,811 бор	B	6 12,011 углерод	C	7 14,017 азот	N	8 15,999 кислород	O	9 18,998 фтор	F			10 20,18 неон	Ne		
3	Na 22,99 натрий	11	Mg 24,30 магний	12	13 26,98 алюминий	Al	14 28,08 кремний	Si	15 30,97 фосфор	P	16 32,07 сера	S	17 35,45 хлор	Cl			18 39,55 аргон	Ar		
4	K 39,10 калий	19	Ca 40,08 кальций	20	Sc 44,96 скандий	21	Ti 47,90 титан	22	V 50,94 ванадий	23	Cr 51,99 хром	24	Mn 54,94 марганец	25	Fe 55,85 железо	26	Co 58,93 кобальт	27	Ni 58,70 никель	28
	29 63,55 медь	Cu	30 65,39 цинк	Zn	31 69,72 галлий	Ga	32 72,59 германий	Ge	33 74,92 мышьяк	As	34 78,96 селен	35 79,90 бром	36 83,80 криптон	Kr						
5	Rb 85,47 рубидий	37	Sr 87,62 стронций	38	Y 88,90 иттрий	39	Zr 91,22 цирконий	40	Nb 92,91 ниобий	41	Mo 95,94 молибден	42	Tc [97] технеций	43	Ru 101,07 рутений	44	Rh 102,90 родий	45	Pd 106,42 палладий	46
	47 107,87 серебро	Ag	48 112,40 кадмий	Cd	49 114,82 индий	49	50 118,69 олово	Sn	51 121,75 сурьма	51	52 127,60 теллур	52	53 126,90 йод	I			54 131,30 ксенон	Xe		
6	Cs 132,90 цезий	55	Ba 137,34 барий	56	La* 138,90 лантан	57	Hf 178,49 гафний	72	Ta 180,95 тантал	73	W 183,85 вольфрам	74	Re 186,21 рений	75	Os 190,2 осмий	76	Ir 192,22 иридий	77	Pt 195,09 платина	78
	79 196,97 золото	Au	80 200,59 ртуть	Hg	81 204,37 таллий	81	82 207,2 свинец	Pb	83 208,98 висмут	83	84 [209] полоний	84	85 [210] астат	At			86 [222] радон	Rn		
	Fr [223] франций	87	Ra [226] радий	88	Ac** [227] актиний	89	Rf [261] резерфордий	104	Db [262] дубний	105	Sg [263] сигборгий	106	Bh [262] борий	107	Hs [265] хассий	108	Mt [266] мейтнерий	109		

ЛАНТАНОИДЫ

Ce 58 140,12 церий	Pr 59 140,91 празеодим	Nd 60 144,24 неодим	Pm 61 [145] прометий	Sm 62 150,4 самарий	Eu 63 151,96 европий	Gd 64 157,25 гадолиний	Tb 65 158,92 тербий	Dy 66 162,50 диспрозий	Ho 67 164,93 гольмий	Er 68 167,26 эрбий	Tm 69 168,93 тулий	Yb 70 173,04 иттербий	Lu 71 174,97 лютеций
---------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

АКТИНОИДЫ

Th 90 232,04 торий	Pa 91 [231] протактиний	U 92 238,03 уран	Np 93 [237] непуний	Pu 94 [244] плутоний	Am 95 [243] амерций	Cm 96 [247] кюрий	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калифорний	Es 99 [254] энштейний	Fm 100 [257] фермий	Md 101 [258] менделевий	No 102 [259] нобелий	Lr 103 [260] лоуренсий
---------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Приложение 2

Таблица 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА (18-клеточная форма)

¹ H 1,008 1s ¹																	² He 4,003 1s ²
³ Li 6,941 2s ¹	⁴ Be 9,012 2s ²	<p>Символ элемента</p> <p>Относительная атомная масса</p> <p>Состояние валентных электронов</p>										⁵ B 10,811 2s ² 2p ¹	⁶ C 12,011 2s ² 2p ²	⁷ N 14,007 2s ² 2p ³	⁸ O 15,999 2s ² 2p ⁴	⁹ F 18,998 2s ² 2p ⁵	¹⁰ Ne 20,18 2s ² 2p ⁶
¹¹ Na 22,99 3s ¹	¹² Mg 24,305 3s ²	<p>Атомный номер элемента Z</p> <p>Граница между металлами и неметаллами</p>										¹³ Al 26,982 3s ² 3p ¹	¹⁴ Si 28,086 3s ² 3p ²	¹⁵ P 30,974 3s ² 3p ³	¹⁶ S 32,066 3s ² 3p ⁴	¹⁷ Cl 35,453 3s ² 3p ⁵	¹⁸ Ar 39,95 3s ² 3p ⁶
¹⁹ K 39,10 4s ¹	²⁰ Ca 40,08 4s ²	²¹ Sc 44,96 3d ¹ 4s ²	²² Ti 47,88 3d ² 4s ²	²³ V 50,94 3d ³ 4s ²	²⁴ Cr 51,996 3d ⁵ 4s ¹	²⁵ Mn 54,94 3d ⁵ 4s ²	²⁶ Fe 55,84 3d ⁶ 4s ²	²⁷ Co 58,93 3d ⁷ 4s ²	²⁸ Ni 58,69 3d ⁸ 4s ²	²⁹ Cu 63,546 3d ¹⁰ 4s ¹	³⁰ Zn 65,39 3d ¹⁰ 4s ²	³¹ Ga 69,72 4s ² 4p ¹	³² Ge 72,61 4s ² 4p ²	³³ As 74,92 4s ² 4p ³	³⁴ Se 78,96 4s ² 4p ⁴	³⁵ Br 79,90 4s ² 4p ⁵	³⁶ Kr 83,80 4s ² 4p ⁶
³⁷ Rb 85,47 5s ¹	³⁸ Sr 87,62 5s ²	³⁹ Y 88,906 4d ¹ 5s ²	⁴⁰ Zr 91,22 4d ² 5s ²	⁴¹ Nb 92,91 4d ⁴ 5s ¹	⁴² Mo 95,94 4d ⁵ 5s ¹	⁴³ Tc 98,91 4d ⁵ 5s ²	⁴⁴ Ru 101,07 4d ⁷	⁴⁵ Rh 102,901 4d ⁸	⁴⁶ Pd 106,42 4d ¹⁰	⁴⁷ Ag 107,87 4d ¹⁰ 5s ¹	⁴⁸ Cd 112,40 4d ¹⁰ 5s ²	⁴⁹ In 114,82 5s ² 5p ¹	⁵⁰ Sn 118,71 5s ² 5p ²	⁵¹ Sb 121,75 5s ² 5p ³	⁵² Te 127,60 5s ² 5p ⁴	⁵³ I 126,90 5s ² 5p ⁵	⁵⁴ Xe 131,30 5s ² 5p ⁶
⁵⁵ Cs 132,90 6s ¹	⁵⁶ Ba 137,33 6s ²	⁵⁷ La* 138,90 5d ¹ 6s ²	⁷² Hf 178,49 5d ² 6s ²	⁷³ Ta 180,95 5d ³ 6s ²	⁷⁴ W 183,85 5d ⁴ 6s ²	⁷⁵ Re 186,21 5d ⁵ 6s ²	⁷⁶ Os 190,2 5d ⁵ 6s ²	⁷⁷ Ir 192,22 5d ⁷ 6s ²	⁷⁸ Pt 195,08 5d ⁹ 6s ¹	⁷⁹ Au 196,97 5d ¹⁰ 6s ¹	⁸⁰ Hg 200,59 5d ¹⁰ 6s ²	⁸¹ Tl 204,38 6s ² 6p ¹	⁸² Pb 207,2 6s ² 6p ²	⁸³ Bi 208,98 6s ² 6p ³	⁸⁴ Po 208,98 6s ² 6p ⁴	⁸⁵ At 209,99 6s ² 6p ⁵	⁸⁶ Rn 222,02 6s ² 6p ⁶
⁸⁷ Fr 223,02 7s ¹	⁸⁸ Ra 226,02 7s ²	⁸⁹ Ac** 227,03 6d ¹ 7s ²	¹⁰⁴ Rf 261,11 6d ² 7s ²	¹⁰⁵ Db 262,11 6d ³ 7s ²	¹⁰⁶ Sg 263,12 6d ⁴ 7s ²	¹⁰⁷ Bh 262,12 6d ⁵ 7s ²	¹⁰⁸ Hs [265] 6d ⁶ 7s ²	¹⁰⁹ Mt [266] 6d ⁷ 7s ²	110	111	112	113	114	115	116	117	118
* Лантаноиды		⁵⁸ Ce 140,12 4f ² 6s ²	⁵⁹ Pr 140,91 4f ³ 6s ²	⁶⁰ Nd 144,24 4f ⁴ 6s ²	⁶¹ Pm 144,91 4f ⁵ 6s ²	⁶² Sm 150,4 4f ⁶ 6s ²	⁶³ Eu 151,96 4f ⁷ 6s ²	⁶⁴ Gd 157,25 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	⁶⁵ Tb 158,92 4f ⁹ 6s ²	⁶⁶ Dy 162,50 4f ¹⁰ 6s ²	⁶⁷ Ho 164,93 4f ¹¹ 6s ²	⁶⁸ Er 167,26 4f ¹² 6s ²	⁶⁹ Tm 168,93 4f ¹³ 6s ²	⁷⁰ Yb 173,04 4f ¹⁴ 6s ²	⁷¹ Lu 174,97 5d ¹ 6s ²		
** Актиноиды		⁹⁰ Th 232,04 6d ² 7s ²	⁹¹ Pa 231,036 5f ² 6d ¹ 7s ²	⁹² U 238,051 5f ³ 6d ¹ 7s ²	⁹³ Np 237,048 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	⁹⁴ Pu 244,064 5f ⁶ 7s ²	⁹⁵ Am 243,06 5f ⁷ 7s ²	⁹⁶ Cm 247,07 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	⁹⁷ Bk 247,07 5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	⁹⁸ Cf 251,08 5f ¹⁰ 6s ²	⁹⁹ Es [254] 5f ¹¹ 7s ²	¹⁰⁰ Fm [257] 5f ¹² 7s ²	¹⁰¹ Md 258,1 5f ¹³ 7s ²	¹⁰² No [259] 5f ¹⁴ 7s ²	¹⁰³ Lr [260] 6d ¹ 7s ²		