

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

**Р.Б. НИКОЛАЕВА**

# **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**В двух частях**

**Часть I**

**Теоретические основы химии**

Учебное пособие

Пятое издание

Красноярск 2015

УДК 54:546(07)  
ББК 24.2я73  
Н 632

Рецензенты: зав. кафедрой неорганической и аналитической химии КГАЦМиЗ, канд. техн. наук, доц. А.В. Нечепуренко; канд. хим. наук КГАЦМиЗ Л.А. Бендерская

Николаева Раиса Борисовна

Неорганическая химия, в двух частях. Часть 1. Теоретические основы химии: учебное пособие для студентов первого курса специальности "Химия" // Сибирский федеральный университет. – Изд. 5-е. – Красноярск: СФУ, 2015. – 89 с., ил. 11.

Данная работа является первой из двух частей учебно-методического пособия по теории неорганической химии для студентов первого курса специальности «Химия». В основу этой методической разработки положен принцип системного обучения профессора МГУ Зайцева О.С., в частности, поблочное изложение материала; при этом блок «Строение атома и химическая связь» расположен после темы «Термодинамика и кинетика», что обусловлено календарным планом практических занятий студентов.

Материал структурирован таким образом, чтобы сформировать у студентов представление о химии, как о логичной и хорошо систематизированной науке. С этой целью даются объяснения физического смысла всех приводимых количественных характеристик. В частности, энтропии и изменения энергии Гиббса в ходе реакций при стандартных и нестандартных условиях. Движущая сила химических процессов интерпретирована с позиции второго закона термодинамики. Действие принципа Ле Шателье объяснено как с кинетических, так и с термодинамических представлений.

Обосновывается безразмерность констант равновесия и совпадение размерностей константы скорости и скорости реакции независимо от ее порядка. Показана связь констант равновесия и констант скоростей для одностадийных реакций.

Дается строгое понятие энергии активации в формуле Аррениуса (как величины, не зависящей от температуры при данном механизме реакции), а также понятия валентности элемента и порядка связи с точки зрения квантовой химии. Приведена классификация видов связей и типов кристаллических решеток, которая позволяет хорошо объяснять физические и химические свойства большинства неорганических веществ.

После изложения каждой темы даны вопросы к семинарам, которые могут помочь преподавателю организовать проблемное обучение с целью развития творческих способностей студентов.

Подчеркнем, что данное пособие не заменяет учебники, а должно использоваться наряду с ними при подготовке студентов к практическим занятиям, коллоквиумам или экзамену. Может быть рекомендовано аспирантам и (как методическая разработка) преподавателям химии.

УДК 547(07)  
ББК 24.2973

© Сибирский  
федеральный  
университет, 2015

ISBN 978–5–7638–2417–9

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ<sup>1</sup>

|  |   |
|--|---|
| $\alpha$ – степень диссоциации                 | н.у. – нормальные условия                                     |
| $\alpha_r$ – степень гидролиза                 | НЭП – несвязывающая электронная пара                          |
| R – газовая постоянная                         | об.у. – обычные условия                                       |
| H-связь – водородная связь                     | ОВП – окислительно-восстановительный потенциал                |
| L – лиганд                                     | ОВР – окислительно-восстановительная реакция                  |
| $N_A$ – число Авогадро                         | $P_r$ – произведение реакции                                  |
| АО – атомная орбиталь                          | $P_{п.о.}$ – произведение полуреакции окисления               |
| а.е.м. – атомная единица массы                 | ПР – произведение растворимости                               |
| а.к. – активированный комплекс                 | разл. – разлагается   |
| б/в – безводный                                | РЗМ – редкоземельные металлы                                  |
| б/ц – бесцветный                               | РЗЭ – редкоземельные элементы                                 |
| БГ – благородный газ                           | СВЭ – стандартный водородный электрод                         |
| БЭ – благородный элемент                       | сплав. – сплавление   |
| V – валентность                                | ст.ок. – степень окисления                                    |
| взрыв. – взрывается                            | ст.у. – стандартные условия                                   |
| ДАМ – донорно-акцепторный механизм             | т.е. – то есть  |
| ДЭС – двойной электрический слой               | т.кип – температура кипения                                   |
| жидк. – жидкость                               | т.н. – так называемое   |
| ИПВ – исходные простые вещества                | т.о. – таким образом  |
| КС – комплексное соединение                    | т.пл. – температура плавления                                 |
| к.ч. – координационное число                   | т.разл. – температура разложения                              |
| $K_d$ – константа диссоциации                  | ТКП – теория кристаллического поля                            |
| $K_a$ – термодинамическая константа равновесия | ТЭД – теория электролитической диссоциации                    |
| $K_b$ – ионное произведение воды               | ХС – химические связи   |
| $K_r$ – константа гидролиза                    | ц.а. – центральный атом                                       |
| конц. – концентрированный                      | ЩЗМ – щелочноземельные металлы                                |
| M – металл                                     | ЩМ – щелочные металлы   |
| мас. – массовые                                | ЭО – электроотрицательность                                   |
| MBC – метод валентных связей                   | ЭСПЛ – энергия стабилизации полевых лигандов                  |
| МГВС – метод гипервалентных связей             | ЭЯНЭУ – экранирование ядра невалентными электронными уровнями |
| ММО – метод молекулярных орбиталей             |   |
| ММС – межмолекулярные связи                    |   |
| МО – молекулярная орбиталь                     |   |

<sup>1</sup> Часть условных обозначений дана в приложении 1 в пособии [7] (здесь и далее в квадратных скобках указан порядковый номер в библиографическом списке, приведенном в конце данного пособия).

## 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ

«Я надеюсь, что все, кто уже работает в химии или только вступают в нее, будут всю жизнь находить эту науку столь же интересной, какой находил ее я»

Лайнус Полинг,  
Лауреат Нобелевской премии

### 1.1. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМА ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИИ. ФОРМУЛЫ И СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА

С каждым днем становится вероятнее, что химическое сродство сводится к электрическим процессам.

В.И. Ленин

#### 1.1.1. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

«Армия нигде не могла поправиться, она с Бородинского сражения и грабежа Москвы уже несла в себе как бы химические условия разложения». Это сказал Л.Н. Толстой, используя слово «химические» для описания **самопроизвольного** изменения вещей под влиянием неожиданно обнаружившихся, скрытых в них самих **внутренних** причин. Эта удивительная черта химических превращений в древности роднила химию с мистикой, и до сих пор химия во многом остается волшебницей.

Что же такое химия? В учебнике Брауна и Лемея «Химия в центре наук» говорится, что химия – все то, чем занимаются химики. Но точнее: химия – наука, рассматривающая окружающий нас мир во всем богатстве его форм и явлений.

А конкретнее: **современная химия** – это наука, изучающая **превращения** веществ (т.е. соединений<sup>1</sup>), сопровождающиеся изменением их состава и структуры.

Считают, что эти изменения относятся к химической форме движения материи, т.е. к химическим взаимодействиям, если они проявляются на расстоянии  $10^{-8} - 10^{-6}$  см, осуществляются в температурном интервале 70 - 3000 К и сопровождаются поглощением или выделением энергии порядка 30 - 3000 кДж/моль<sup>2</sup>.

Причем связи (между атомами вещества), для разрыва которых требуется энергия от 30 до 1700 кДж/моль, считают **химическими связями** (ХС).

Химические превращения (или взаимодействия), т. е. химические реакции при всем их многообразии имеют **одинаковую природу**: одна система ядер, связанных электронами, сменяется другой, как результат проявления **электростатических** сил. При этом образуются новые ХС (в продуктах реакции) в результате разрыва или ослабления старых (в исходных веществах, т.е. в **реагентах**). Иногда происходит упрочнение одних ХС вследствие разрушения или ослабления других.

**Носителем** химических свойств соединений является молекула, а для т.н. **немолекулярных** веществ – фаза. **Молекула** – это совокупность атомов, соединенных с помощью ХС и имеющая **строго** определенный состав [9]. А **фаза** – гомо-

<sup>1</sup> В современной химии слова «соединения» и «вещества» – практически синонимы.

<sup>2</sup> Килоджоуль равен 1000 Дж, где Дж (т.е. джоуль) – это единица **энергии**, равной  $p \cdot V$ , где  $p$  – давление, выраженное в паскалях ( $1 \text{ Па} = 1 \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$ ), а  $V$  – объем в м<sup>3</sup>. В химии  $V$  чаще измеряют в литрах (л), но тогда, чтобы получить энергию в джоулях,  $p$  нужно брать в килопаскалях (кПа). Чтобы выразить энергию через другие единицы, используют соотношения:  $1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$ ,  $1 \text{ эВ} = 1,69 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$  ( $1 \text{ эВ}$  – это энергия, которую приобретает 1 электрон, проходя разность потенциалов в 1 В). Понятие «моль» рассматривается в разделе 1.2.

генная (однородная) часть гетерогенной (неоднородной) системы (ограниченная поверхностью раздела от других фаз) – например, кристалл (кристаллы).

В химии рассматриваются связи не только химические, но и физические (т.н. силы Ван-дер-Ваальса), т.е. **межмолекулярные связи** (ММС). Ибо химики имеют дело с веществами, агрегатное состояние которых (и, как следствие, их химические свойства) часто определяются силами межмолекулярного взаимодействия.

Оба типа связи (ХС и ММС) имеют единую **электростатическую** природу, но ММС в отличие от ХС образуется **без передачи** электронов от атома к атому. Кроме того, энергия ММС намного **ниже**: (менее 20 кДж/моль)<sup>1</sup>, а потому ее длина<sup>2</sup> значительно **больше**, чем в случае химических связей [9].

Наличие факта образования или разрыва ХС – это **критерий химической формы движения!** Он лежит в основе определения – **химический** ли данный процесс (например, растворение) или он относится к **физическому** акту, при котором происходит разрыв, образование и т.п. только ММС. Так, растворение безводного сульфата меди в воде можно назвать химическим, а распределение углекислого газа в **сухом** воздухе – явление физическое.

### 1.1.2. ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК ВЕЩЕСТВ

В случае соединений молекулярной структуры, т.е. обладающих т.н. **молекулярной решеткой**, в узлах этой решетки находятся молекулы, связанные между собой с помощью ММС. Напротив, между **структурными единицами**<sup>3</sup> немолекулярных веществ осуществляются (хотя бы частично) **химические** взаимодействия. Причем немолекулярная решетка (в зависимости от **соотношения** вкладов ХС и ММС в ее образование) может быть:

- **координационной** – в ней все атомы соединены между собой **только** химическими связями (как, например, в алмазе, хлориде натрия, золоте);
- **слоистой** – когда ХС имеют место между атомами в слое соединения, а **между слоями** действуют ММС (такую решетку имеет графит – простое вещество С);
- **цепной (волоконистой)** – в цепи (волокне) между атомами – химическая связь, а **между цепями (волоконами)** – ММС (подобная структура у карбина – другого простого соединения углерода).

Отметим, что вещества **молекулярной** структуры, для которых, как отмечалось выше, характерно **постоянство** химического состава, называются **дальтонидами**. В случае **немолекулярных** соединений при сохранении **одинакового типа** решетки<sup>4</sup> состав может **меняться** в довольно широких пределах. (В частности, для оксида титана(II) соотношение атомов Ti:O варьируется от 1:0,58 до 1:1,33.) Их относят к **бертоллидам**.

<sup>1</sup> Промежуточное положение по энергии (20-40 кДж/моль) занимает т.н. **водородная связь** (Н-связь) – читается «аш связь». Она осуществляется между водородом одной молекулы и достаточно электроотрицательным элементом (F, O или N) другой молекулы. Отметим, что энергия Н-связи между молекулами HF равна 168 кДж/моль, что значительно больше, чем нужно, чтобы отнести ее к ХС.

<sup>2</sup> Длина связи – это **среднее** расстояние между ядрами атомов, образующих данную связь.

<sup>3</sup> Структурные единицы – это атомы или группы атомов, находящиеся в **узлах** кристаллической решетки соединения.

<sup>4</sup> В данном случае имеется в виду не только **соотношение** вкладов ХС и ММС в построение решетки вещества или **тип** этих ХС и ММС (см. ниже), но и характер взаимного расположения структурных единиц в решетке соединения относительно друг друга.

## 1.1.3. ФОРМУЛЫ СОЕДИНЕНИЙ

Качественный и количественный состав вещества с молекулярной решеткой передается его **молекулярной** формулой (например:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), а в случае соединения немолекулярной структуры – **простейшей** формулой ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ) [9].

Графические изображения указанных формул (т.н. **графические** формулы) показывают, в каком порядке атомы элементов (Э)<sup>1</sup> связаны друг с другом. Например, для воды:  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ; для хлорида натрия:  $\text{Na}-\text{Cl}$ . Отметим, что графическая формула всегда **плоская** (или даже линейная), поэтому обычно она не совпадает со **структурной** формулой, моделирующей реальное **объемное** строение молекулы или фазы [9].

Молекулярную (или простейшую) формулу вещества рассчитывают, исходя из его химического состава, определенного **экспериментально**. Например, пусть опытно установлено, что массовая доля водорода в соединении – 1,59%, азота – 22,21%, а кислорода – 76,20%. Очевидно, в 100 а.е.м. этого вещества будет содержаться водорода – 1,59, азота – 22,21, а кислорода 76,20 (а.е.м.).

Поделив эти массы на относительные атомные массы ( $A_r$ ) элементов, получим, что число атомов Н в данной массе соединения (т.е. в 100 а.е.м.) равно 1,59, N – 1,58, а O – 4,76. Поделив же на **минимальное** из полученных чисел, найдем соотношение атомов Э в данном веществе: 1:1:3. Следовательно, его формула –  $\text{HNO}_3$ .

В случае достаточно сложных **молекулярных** соединений для их идентификации, кроме данных по составу, необходимо также знание относительной молекулярной массы вещества ( $M_r$ ) [9]. Обычно для ее нахождения берут точную навеску соединения, т.е. его порцию со строго измеренной массой ( $m$ ), и переводят в **газообразное** состояние при определенной температуре ( $T$ ). Затем, измерив давление ( $p$ ) и объем ( $V$ ) газа, определяют  $M_r$ , используя формулу Клапейрона-Менделеева:

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

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К), а  $M$  – молярная масса вещества, которая **численно** совпадает с  $M_r$  (см. раздел 1.2.3).

Отметим, что для соединений немолекулярной структуры правильнее использовать термин не «молекулярная масса», а «формульная масса» (т.е. рассчитанная по **простейшей формуле** вещества).

## ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Почему в современном определении химии акцент делается на том, что это скорее наука о **превращениях** соединений, чем об их свойствах?
2. На каких расстояниях происходят **химические** взаимодействия? в каком интервале температур? каковы значения их тепловых эффектов? Какие процессы растворения можно отнести к **химическим**?
3. Верно ли, что молекула — это наименьшая частица, обладающая **всеми** свойствами вещества? Почему?
4. Можно ли сказать, что **сложные** соединения состоят из **простых**?
5. Могут ли смеси состоять из простых веществ? Почему? Приведите пример.
6. Что является носителем свойств (и каких?) немолекулярных соединений? Можно ли волокнистую структуру вещества назвать молекулярной? Почему?

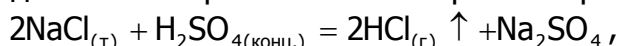
<sup>1</sup> Элемент – это вид атомов, имеющих одинаковый заряд ядра [9].

7. Что общего и в чем различие между простейшей, молекулярной, графической и структурной формулами? Отражает ли последняя реальное состояние соединения? Почему? Совпадают ли графические и структурные формулы? Привести примеры.
8. В каких случаях состав соединения не зависит от способа его получения?
9. Разным ли веществам соответствуют формулы:
  - а)  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ?
  - б)  $\text{TiO}_{0,58}$  и  $\text{TiO}_{1,33}$ ?
10. Тожественны ли образцы оксида титана(II) с равным соотношением элементов, но отличающиеся записью формул:  $\text{Ti}_{0,8}\text{O}$  и  $\text{TiO}_{1,25}$ ?
11. При сжигании 5,00 г неизвестного соединения, содержащего только водород и углерод, образовалось 14,65 г  $\text{CO}_2$ . Какова формула вещества, если его плотность по водороду равна 15?
12. Массовая доля элемента в оксиде  $\text{Э}_2\text{O}_3$  составляет 68,4%. Определите Э.

## 1.2. ЭКВИВАЛЕНТ. МОЛЬ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

### 1.2.1. ЭКВИВАЛЕНТ

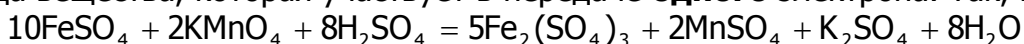
В международной системе единиц (СИ)<sup>1</sup> **эквивалентом** вещества считают некую **реальную** или **условную** частицу, которая в данной **обменной** реакции соединяется с **одним** ионом водорода или вытесняет его из вещества, либо каким-то опосредованным образом стехиометрически равноценна ему. Так, в реакции:



ион  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Na}^+$  (или молекула  $\text{HCl}$ , или «молекула»  $\text{NaCl}$ ) представляют собой эквиваленты, поскольку один ион  $\text{Cl}^-$  соединяется с одним ионом водорода, а один ион  $\text{Na}^+$  вытесняет один  $\text{H}^+$  из молекулы кислоты.

Все указанные эквиваленты являются **реальными** частицами, в то время как эквивалент серной кислоты – не реальная, а **условная** частица – «**половина**» молекулы этой кислоты, ведь именно **она** содержит один ион водорода; а молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$  представляет собой два эквивалента серной кислоты. По аналогии эквиваленты сульфат-иона или «молекулы»  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – «половины» данных частиц.

В **окислительно-восстановительных** реакциях (ОВР), иначе говоря: в редокс-процессах<sup>2</sup>, т.е. при взаимодействиях, идущих с **изменением степени окисления** (ст.ок.) элементов (см. главу 5), **эквивалент** – это реальная или условная частица вещества, которая участвует в передаче **одного** электрона. Так, в ОВР:



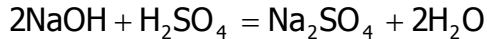
или в ионном виде:  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,

одна частица  $\text{Fe}^{2+}$  отдает один электрон, поэтому она является эквивалентом, причем, **реальной** частицей. В то же время перманганат-ион принимает пять электронов, а один электрон присоединяется к **условной** частице – одной пятой данного иона, т.е. эквивалентом выступает  $1/5\text{MnO}_4^-$ . В общем виде эквивалент записывается как  $fX$ , где  $X$  – реальная частица соединения,  $f$  – фактор его эквивалентности. В последнем примере:  $f = 1/5$ , а  $X = \text{MnO}_4^-$ .

<sup>1</sup> СИ (SI), значит: System International, т.е. система интернациональная.

<sup>2</sup> Название «редокс» образовалось из первых слогов английских слов: «reduction» – «уменьшение» и «oxidation» – «окисление».

Итак, значение  $f$  показывает, какая доля данной реальной частицы вещества **эквивалентна** одному электрону в ОВР, а при обменном взаимодействии одному иону  $H^+$ . Фактор эквивалентности определяется по стехиометрии конкретного процесса. Например, в реакции:



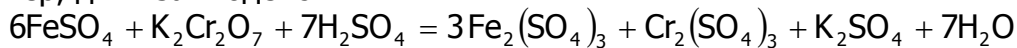
принимает участие **два иона водорода**, поэтому для определения значения  $f$  каждого вещества, нужно их стехиометрические коэффициенты разделить на **два**, т.е.

$$f(NaOH) = 2 / 2 = 1; \quad f(H_2SO_4) = 1 / 2;$$

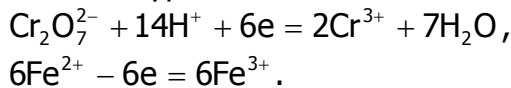
$$f(Na_2SO_4) = 1 / 2; \quad f(H_2O) = 2 / 2 = 1.$$

В случае редокс-процессов определяют **число** отданных (или принятых) электронов после уравнивания полуреакций (в том числе и между собой) [7], а затем на это число делят стехиометрические коэффициенты полного уравнения ОВР.

Например, для взаимодействия:



уравненные полуреакции:

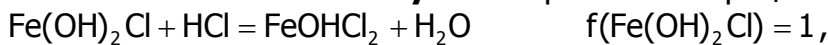


Поэтому значения факторов эквивалентности для данных веществ равны:

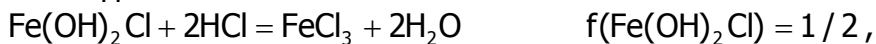
$$f(FeSO_4) = 6 / 6 = 1; \quad f(K_2Cr_2O_7) = 1 / 6; \quad f(H_2SO_4) = 7 / 6;$$

Подчеркнем, что, в отличие от  $f(H_2SO_4)$  в данной ОВР, в приведенном выше примере кислотно-основного взаимодействия  $f(H_2SO_4) = 1 / 2$ ; т.е. значение фактора эквивалентности может определяться **типом** реакции, в которой вещество участвует.

Величина  $f$  зависит и от **глубины** протекания процесса. Например, в реакции:

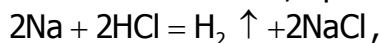


а для взаимодействия:



хотя  $f(HCl) = 1$  в обоих случаях.

Отметим, что понятия эквивалента в обменных реакциях и редокс-процессах тесно связаны. Так, один катион водорода, являющийся **одним** эквивалентом в обменных взаимодействиях, принимает **один** электрон в ОВР, например:



т.е.  $H^+$  является и в этой реакции одним эквивалентом.

Из приведенных примеров видно, что понятие эквивалента очень важно для химии, так как именно эквивалентами веществ определяется **соотношение** их масс в химических взаимодействиях.

### 1.2.2. КОЛИЧЕСТВО СОЕДИНЕНИЯ. МОЛЬ

**Количество вещества** есть физическая величина, определяемая числом структурных частиц. Основной его единицей в СИ служит моль<sup>1</sup>. Под **молем** понимают порцию простого или сложного соединения, содержащую столько же структурных частиц, сколько атомов находится в 0,012 кг изотопа углерода  $C^{12}$ , а именно  $6,022 \cdot 10^{23}$  [9]. Это **число Авогадро** (обозначается  $N_A$ ). Оно определяет **достаточно** условие макросостояния, т.к. 1 моль микрочастиц – это уже макрообъект.

<sup>1</sup> Используют также кратную единицу количества вещества (киломоль) и дольные единицы (милли-моль, микромоль).



Масса, равная 0,012 кг или 12 г изотопа углерода  $C^{12}$ , выбрана не случайно. Ибо в качестве стандартной единицы количества вещества, т.е. моля, взяли такую **совокупность** его атомов или молекул (или простейших фрагментов решетки), масса которой, выраженная в граммах, **численно** равнялась бы **относительной** атомной или молекулярной (или формульной) массе данного соединения [9].

Поскольку моль – это **число**, то можно говорить о моле любых частиц. Например, в моле нитрата натрия находится по молю ионов  $Na^+$  и  $NO_3^-$ ; в то же время моль данной соли содержит моль натрия, моль азота и три моля кислорода (в этом случае речь идет о молях **атомов** элементов в соединении).

Кроме того, если иметь в виду участие этого вещества в обменной реакции, то 1 моль  $NaNO_3$  – это моль **эквивалентов** нитрата натрия, а также моль **эквивалентов**  $Na^+$  и моль **эквивалентов** нитрат-ионов. С другой стороны, 1 моль карбоната натрия в реакции того же типа содержит уже **два** моля эквивалентов данной соли и по два моля эквивалентов обоих видов ионов, входящих в ее состав.

В СИ символом количества соединения является буква  $n$ , следовательно, запись:  $n(H_2SO_4) = 0,3$  моль означает 0,3 моль<sup>1</sup> серной кислоты;  $n(Ca^{2+}) = 1$  моль – это 1 моль ионов  $Ca^{2+}$ . А запись:  $n(1/2 H_2SO_4) = 2$  моль (или  $n_f(H_2SO_4) = 2$  моль), представляет два моля **эквивалентов** серной кислоты.

Причем количество вещества ( $n$ ) и число молей эквивалентов этого соединения ( $n_f$ ) связаны между собой через фактор эквивалентности:  $n = f \cdot n_f$ . Так что 2 моль эквивалентов серной кислоты составляют:  $1/2 \cdot 2 = 1$  моль серной кислоты, а, например, 0,12 моль эквивалентов дихромата калия при  $f$  равном  $1/6$  (см. реакцию в разделе 1.2.1) соответствует:  $1/6 \cdot 0,12 = 0,02$  моль данного вещества.

### 1.2.3. МАССА И ОБЪЕМ МОЛЯ

Подчеркнем, что количество соединения не есть синоним массы. Так, два килограмма, например, меди и железа – это **равные** массы, а два моля тех же веществ имеют **разные** массы. Связь между количеством соединения в молях и его массой в граммах устанавливается через мольную массу.

**Мольная масса вещества** ( $M$ ) – это масса одного его моля, т.е. величина, равная отношению массы соединения ( $m$ ) в граммах к его количеству ( $n$ ) в молях:

$$M = \frac{m}{n}, \quad \text{поэтому размерность мольной массы – г/моль}^2.$$

Напомним, что (согласно определению моля)  $M$  **численно совпадает** с относительной атомной, молекулярной или формульной массой вещества соответственно.

При расчете **мольной массы эквивалентов** соединения ( $M_f$ ) его массу относят к числу молей его эквивалентов, или мольную массу вещества  $M$  умножают на его фактор эквивалентности:  $M_f = f \cdot M$ . Например:

$$M_f(O_2) = 1/4 M(O_2) = 1/4 \cdot 32 = 8 \text{ (г/моль)},$$

$$M_f(Ca^{2+}) = 1/2 M(Ca^{2+}) = 20 \text{ (г/моль)},$$

$$M_f(K_2Cr_2O_7) = 1/6 M(K_2Cr_2O_7) = 49 \text{ (г/моль)}.$$

При экспериментальном определении значения  $M_f$  используют **закон эквивалентов**: все соединения реагируют между собой и образуют продукты в эквивалентных

<sup>1</sup> Если термин «моль» стоит после числа, то он не склоняется.

<sup>2</sup> Основной единицей массы является кг, а кг/моль служит производной единицей (мольной массы), следовательно, г/моль – дольная единица.

количествах. Следовательно, элементы в эквивалентных количествах содержатся в любом веществе. Это помогает, в частности, проводить анализ соединений.

Так, если 3,24 г неизвестного металла образуют 3,48 г оксида. Значит, 3,48 г оксида содержат:  $3,48 - 3,24 = 0,24$  г О. Рассчитаем  $n_f(O_2)$ :  $0,24 \text{ г} / 8 \text{ (г/моль)} = 0,03$  моль.

С этим количеством эквивалентов кислорода связано в данном оксиде (в соответствии с законом эквивалентов) **такое же** число молей **эквивалентов металла**; поэтому мольную массу его эквивалентов можно определить по формуле:

$$M_f = \frac{m}{n_f} = \frac{3,24}{0,03} = 108 \text{ г/моль}$$

(т.е. неизвестный металл это, скорее всего, серебро, а формула его оксида –  $Ag_2O$ ).

**Мольный объем** вещества – это объем, занимаемый одним молем его, а мольный объем **эквивалентов** вещества ( $V_f$ ) – это объем одного моля его эквивалентов. И поскольку объем одного моля любого соединения, находящегося в газообразном состоянии<sup>1</sup>, при нормальных условиях (н.у.)<sup>2</sup> равен 22,4 л, то  $V_f = f \cdot 22,4$ . Например:  $V_f(O_2) = (1/4) \cdot 22,4 = 5,6$  л/моль.

Знание  $V_f$  позволяет определять мольную массу эквивалентов в тех случаях, когда в реакции участвует хотя бы одно газообразное вещество. Так, если установлено, что на восстановление металла из 2,96 г его оксида требуется 833 мл  $H_2$  (взятого при н.у.), то, зная мольный объем эквивалентов водорода ( $V_f(H_2) = (1/2) \cdot 22,4 = 11,2$  л/моль), легко найти  $n_f$  водорода, а, значит и  $n_f$  оксида, вступившего в реакцию:  $n_f = 833 / (1000 \cdot 11,2) = 0,0745$  моль. Следовательно, мольная масса эквивалентов оксида металла будет равна:

$$M_f = m / n_f = 2,96 / 0,0745 = 39,8 \text{ г/моль.}$$

(Что еще нужно знать, чтобы установить, какого металла это оксид?)

#### 1.2.4. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

Раствор – это равновесная (см. раздел 2.2.1) гомогенная (т.е. однородная) фаза, состав которой можно изменять плавно (не скачками) без нарушения ее однородности. Состав раствора выражают через **доли** [7] его компонентов (т.е. соединений, образовавших данный раствор) или через **концентрации**.

Если имеем **отношение** массы, объема или количества какого-либо компонента соответственно к массе, объему или количеству всех веществ раствора, то это **массовая** ( $\omega$  – читается «омега»), **объемная** ( $\varphi$  – «фи») или **молярная** ( $\chi$  – «хи») **доли** данного компонента. Их выражают десятичной дробью или в процентах.

В случае жидких растворов чаще указывают их **концентрацию** (в переводе с лат. – «сгущение»). Она чаще выражается отношением **количества** растворенного вещества к **объему** раствора ( $V$ ) или к **массе** растворителя ( $m_{p-ля}$ ):

| Название                             | Обозначение | Расчетная Формула | Размерность |
|--------------------------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Молярная концентрация                | C           | $n/V$             | моль/л      |
| Нормальная <sup>3</sup> концентрация | $C_f$       | $n_f/V$           | моль/л      |
| Моляльность                          | B           | $n/m_{p-ля}$      | моль/кг     |

<sup>1</sup> Различают пять основных агрегатных состояний вещества (твердое, жидкое, газообразное, холодная плазма и горячая плазма) и два промежуточных (жидкие кристаллы и аморфные соединения).

<sup>2</sup> Нормальные условия – это  $p = 101,3$  кПа (или 1атм.) и  $T = 273K$  (или  $t = 0^\circ C$ ).

<sup>3</sup> Нормальная концентрация выражена через моли **эквивалентов** в 1 л.

Отметим, что моляльностью удобно пользоваться, если в ходе эксперимента изменяется температура, от которой значение  $b$  не зависит (в отличие от других указанных способов выражения концентрации), поскольку нагревание влияет на объем раствора, но не на массу растворителя.

### 1.2.5. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗОВ В СМЕСИ

**Парциальным давлением** ( $p_i$ ) каждого компонента газовой смеси называют давление, которое производил бы этот компонент, если бы он один занимал объем всей газовой смеси при той же температуре.

Иначе говоря, это **порция** общего давления смеси газов, которая приходится на данный газ, поэтому значение  $p_i$  рассчитывается по формулам:

$$p_i = p \varphi_i \quad \text{или} \quad p_i = p \chi_i,$$

где  $p$  – общее давление газов. Если смесь состоит из  $k$  компонентов (которые при смешении не вступают друг с другом в химическое взаимодействие), то величина  $p$  равна **сумме** их парциальных давлений т.е.:

$$p = \sum_{i=1}^k p_i. \quad (\text{Это математическое выражение закона парциальных давлений.})$$

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Типы химических реакций. Могут ли протекать процессы разложения, соединения, вытеснения без изменения ст.ок. элементов? Поясните примерами.
2. Понятие эквивалента в химии. Физический смысл фактора эквивалентности. Постоянно ли его значение для данного вещества? Привести примеры.
3. Определить факторы эквивалентности солей  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в реакциях получения: а) оснований; б) средних солей.
4. Рассчитайте эквивалент  $\text{KMnO}_4$  в ОВР (в разных средах) и в обменном процессе. Может ли фактор эквивалентности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  быть дробным? равным 1?
5. Для чего введено понятие моль? Как рассчитать его величину? Если бы 1 моль долларов был образован тогда же, когда возникла Земля (4,5 млрд. лет назад), и с тех пор они расходовались бы со скоростью 1 млн. долларов в секунду, истратилось ли бы это состояние к настоящему времени?
6. Сколько молей ионов содержит один моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?
7. Сколько связей рвется при переходе одного моля алмаза в атомарный газ?
8. В случае какого взаимодействия больше выделиться водорода:  
а) 1 г Fe с  $\text{HCl}_{\text{изб.}}$ ; б) 1 г Al с  $\text{NaOH}_{\text{изб.}}$ ?
9. В трех одинаковых пробирках равные **количества** сухих веществ (белого цвета):  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Как распознать их, не доставая из пробирок?
10. Закон Авогадро. Строго ли выполняется он в реальных условиях? Почему?
11. Если смешать по 1 г азота и водорода, то парциальное давление какого газа будет выше и почему? Где больше атомов: а) в 1 мл  $\text{H}_2$  или 1 мл аргона при н.у.; б) в 1 мл  $\text{H}_2$  или 1 мл  $\text{O}_2$  при одинаковом давлении, если кислород горячее?
12. До какой температуры надо нагреть газ, взятый при н.у. в поршневой системе, чтобы молярная концентрация его уменьшилась вдвое?
13. Почему в душной комнате кажется жарче, чем в проветренной, если даже температура воздуха одинакова?
14. Почему  $1/12 \text{C}^{12}$  принята за единицу относительной атомной массы?

15. Почему  $A_r(O) = 15,9994$ , хотя природные изотопы кислорода  $O^{18}$ ,  $O^{17}$  и  $O^{16}$ ?
16. Как организовать опыт и какую расчетную формулу можно использовать при определении мольной массы неизвестного соединения?
17. Оценить мольный объем воды при  $4^{\circ}C$ . Сколько молекул в стакане воды при  $4^{\circ}C$ . Чему равен мольный объем эквивалентов азота?
18. Каков смысл поправок в уравнении Ван-дер-Ваальса:  $(p + \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b) = nRT$ ?
19. Способы выражения состава раствора; 2н или 1М  $H_3PO_4$  концентрированнее?
20. Выведите расчетную формулу перехода от данного способа выражения состава раствора к заданному (и наоборот):
- | № варианта | 1        | 2         | 3      | 4      | 5        | 6 | 7        | 8         | 9     | 10        |
|------------|----------|-----------|--------|--------|----------|---|----------|-----------|-------|-----------|
| Дано       | $\omega$ | $\varphi$ | $\chi$ | $\chi$ | $\omega$ | C | $\omega$ | $\varphi$ | C     | $\omega$  |
| Найти      | C        | C         | C      | B      | B        | B | $\chi$   | $\chi$    | $C_f$ | $\varphi$ |
21. Какова формула расчета массовой доли вещества в системе, полученной после сливания А мл его раствора с массовой долей а% и В мл его же раствора, для которого  $\omega = b\%$ .

## 2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Свет – это вечно натянутая пружина, приводящая в действие механизм земной жизни.  
Ю.Р. Майер

### 2.1. ТЕРМОХИМИЯ. ЭНТРОПИЯ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Проблемы превращения световой и тепловой энергии в электрическую могут быть решены только на базе химических процессов. Поэтому с полным правом можно утверждать, что без химии не может быть энергии.

З. Поллер

**Химическая термодинамика** изучает изменение энергии в ходе химических процессов и определяет направление их протекания.

Для удобства изучения необходимо изолировать объекты исследования от окружающей среды. Завершенная совокупность тел, выделенная из среды, называется **системой**; а **химическая** система – это все вещества, вступающие в реакцию, и продукты их взаимодействия.

Если между системой и окружающей средой осуществляется и массо-, и теплообмен, то система называется **открытой**; если происходит лишь теплообмен, то – **закрытой**; если же нет ни массо-, ни теплообмена, то система **изолированная**.

В изолированной системе энергия (Е) не создается и не исчезает, лишь переходит из одной формы в другую, так что сумма Е всех ее форм остается постоянной. Это закон сохранения энергии или **первое начало термодинамики**.

## 2.1.1. ТЕРМОХИМИЯ

Химические процессы могут протекать с выделением или поглощением различных видов  $E$ : электрической, световой и т.п., но чаще сопровождаются **тепловыми** эффектами<sup>1</sup>, которые изучают в особом разделе – **термохимии**.

В рамках термохимии для закрытой системы первое начало термодинамики можно сформулировать следующим образом: тепловой эффект реакции ( $Q$ ) складывается из **изменения внутренней** энергии данной системы ( $\Delta U$ ) и **работы** ( $A$ ), совершенной этой системой (в частности, работы расширения), то есть:

$$Q = \Delta U + A. \quad (1)$$

**Внутренняя энергия** ( $U$ ) – это **вся**  $E$  системы **без** учета ее кинетической и потенциальной энергии как макротела, поэтому  $U$  – функция состояния системы.

**Состояние системы** определяется параметрами:  $T$ ,  $p$ ,  $V$  и  $x$ , где  $x$  – качественный и количественный состав системы. Причем, **изменение** хотя бы одного параметра называется **процессом**, а изменение  $x$  – **химической реакцией**.

Если какая-либо характеристика вещества является **функцией состояния**, то ее величина определяется **только** значениями параметров в данный момент **и не зависит от пути**, каким система пришла в данное состояние. И если известны значения функции в «**исходной**» точке процесса и в «**конечной**», то изменение функции при переходе системы из 1-ой точки во 2-ую равно **разности** ее значений в этих точках. Поэтому в формуле (1) изменение внутренней энергии записано как  $\Delta U$ .

Напротив, величина  $A$  (если это работа расширения) определяется формулой:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV,$$

поэтому  $A$  – функция **пути процесса**<sup>2</sup>, а не состояния системы. Следовательно, и  $Q$  в соответствии с равенством (1) **не** является **однозначной** функцией состояния.

При **изохорном** процессе ( $V = \text{const}$ ), который реализуется, например, в автоклаве,  $A = 0$ . И, значит,  $Q = \Delta U$ , т.е.  $Q$  – функция состояния системы,.

Но гораздо чаще в химии процесс протекает в **изобарном** режиме:  $p = \text{const}$ . При этом (например, в поршневой системе)  $A = p\Delta V$ , т.е.  $A$ , следовательно, и  $Q$  становятся функциями состояния (в соответствии с формулой:  $Q = \Delta U + p\Delta V$ ). В этом случае  $Q$  обозначается как  $\Delta H$  (где  $H = U + pV$  и называется **энтальпией**, что в переводе с греческого, означает **теплосодержание расширенной** (до объема  $V$ ) системы). Итак,  $\Delta H$  (изменение энтальпии) является **функцией состояния**<sup>3</sup>,.

Таким образом, тепловой эффект химической реакции, протекающей при  $p = \text{const}$ , (обозначается  $\Delta H_r$ )<sup>4</sup> не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы<sup>5</sup>. Это формулировка **закона Гесса**, из которого вытекают два следствия:

**Следствие 1. В стандартных условиях** (ст.у.):  $p = 101,3$  кПа (или 1атм.) и  $T = 298$  К (или  $t = 25^\circ\text{C}$ ), – тепловой эффект получения **одного** моля данного соединения из исходных простых веществ (ИПВ) есть величина **постоянная**. Она называ-

<sup>1</sup> И другие виды энергии в конечном итоге переходят в тепловую.

<sup>2</sup> Быть функцией пути – это значит зависеть от этого пути, т.е. от того, **как** изменяются параметры системы ( $T$ ,  $p$ ,  $V$  и  $x$ ) при осуществлении процесса (в частности, быстро или медленно падает  $p$ ).

<sup>3</sup> По постановлению ИЮПАК реакция считается **эндотермической**, т.е. идет с поглощением тепла системой, если  $\Delta H > 0$ ; и **экзотермической** (тепло выделяется системой), если  $\Delta H < 0$ .

<sup>4</sup> Буква  $r$  – начальная в англ. слове «reaction», что означает «реакция».

<sup>5</sup> Аналогично и величина  $Q$  при  $V = \text{const}$ .

ется **стандартной теплотой образования** (обозначается  $\Delta H_{f,298}^0$ )<sup>1</sup> и приводится в справочниках. Очевидно, что при ст.у. значение  $\Delta H_{f,298}^0$  простого вещества из этого же простого вещества равно нулю.

**Следствие 2.** Тепловой эффект реакции при **данной** температуре равен сумме теплот образования продуктов реакции (п.р.) за вычетом суммы теплот образования исходных веществ, т.е. реагентов (р.) (если все указанные  $\Delta H_f$  определены при **одной и той же** данной T). Для ст.у. это запишется следующим образом:

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum \Delta H_{f,298}^0 (\text{п.р.}) - \sum \Delta H_{f,298}^0 (\text{р.}).$$

Причем знак  $\sum$  включает суммирование и по числу молей каждого соединения с учетом **стехиометрии** уравнения реакции. Например, для процесса:

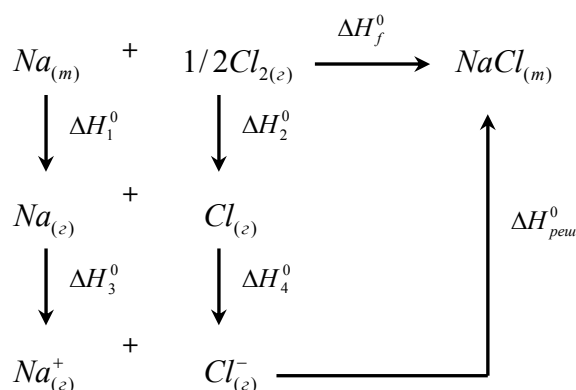


(напоминаем:  $\Delta H_{f,298}^0$  простых веществ (в нашем примере –  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ) равны нулю).

Закон Гесса позволяет по справочным данным рассчитать тепловой эффект любой реакции, даже если она не осуществима экспериментально, используя **термохимический цикл** или исходя из **термохимических уравнений**.

(Чтобы цикл или уравнения являлись термохимическими, они должны содержать указания **агрегатных** состояний всех веществ и включать значения **тепловых эффектов** всех процессов.)

**Пример 1. Использование термохимического цикла.** Энергия кристаллической решетки соли ( $\Delta H_{\text{реш.}}^0$ )<sup>2</sup> – это E, которая выделяется при образовании одного моля твердой соли (например,  $\text{NaCl}$ ) из **изолированных** ионов ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ), т.е. находящихся в виде **практически нереализуемого** газа. Поэтому величину  $\Delta H_{\text{реш.}}^0$  нельзя измерить непосредственно, но можно рассчитать, используя, например, термохимический цикл Габера-Борна:



Величина  $\Delta H_f^0$ , т.е. тепловой эффект образования  $\text{NaCl}$  из ИПВ («**прямой**» путь) в соответствии с законом Гесса равен сумме тепловых эффектов **многоэтапного** пути образования  $\text{NaCl}$  из ИПВ через промежуточные продукты (это «**окольный**» путь, включающий и формирование решетки соли из изолированных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ):

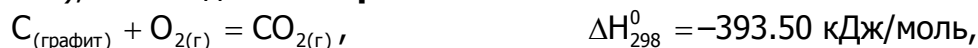
$$\Delta H_f^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 + \Delta H_{\text{реш.}}^0.$$

Беря из справочника стандартные значения известных тепловых эффектов и учитывая, что значение  $\Delta H_2^0$  равно 1/2 величины энергии атомизации  $\text{Cl}_2$ , находим  $\Delta H_{\text{реш.}}^0$ .

<sup>1</sup> Буква f – начальная в английском слове «formation», которое означает «образование».

<sup>2</sup> Здесь и далее значение стандартной температуры опущено для упрощения записи.

**Пример 2. Использование термохимических уравнений.** Определить экспериментально тепловой эффект превращения графита в алмаз нереально. Но этот эффект можно рассчитать, производя обыкновенные алгебраические действия с термохимическими уравнениями. Известно, что и графит, и алмаз сгорают в атмосфере кислорода с образованием одного и того же конечного продукта (углекислого газа), но с выделением **разного** количества тепла:



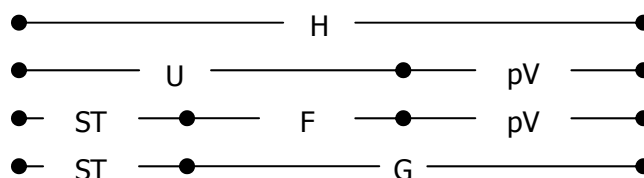
Если вычесть из первого термохимического уравнения второе, то получим:



(т.е. с позиции термодинамики графит должен переходить в алмаз с поглощением **небольшого** (!) количества тепла, однако известно, как **трудно** это осуществить).

### 2.1.2. ЭНТРОПИЯ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Связь между различными термодинамическими величинами, характеризующими данное вещество или данную химическую систему при **постоянном** давлении, можно изобразить графически в виде соотнесенных отрезков:



где  $F$  – химическая энергия,  $pV$  – механическая работа (совершенная для придания данной системе при данном давлении данного объема);  $G$  – **свободная**  $E$  системы (называется энергией Гиббса), а  $ST$  – **связанная**  $E$ , т.к. ее нельзя перевести в работу (в отличие от свободной) без изменения  $T$ , ибо это энергия теплового движения.

Связанная  $E$  растет с повышением температуры, поскольку  $ST$  – это **произведение** коэффициента  $S$  на величину **температуры**. Но и сам коэффициент  $S$ , называемый **энтропией**<sup>1</sup>, тоже **растет при увеличении  $T$** , ибо является **мерой беспорядка** в веществе [11]: чем менее упорядочено соединения (в частности, чем интенсивнее тепловое движение в нем), тем больше значение  $S$ .

Энтропия **идеального** кристалла при **абсолютном** нуле ( $S_0$ ) равна **нулю** (это **третье**<sup>2</sup> **начало термодинамики**), а рост  $S$  с **повышением**  $T$  отражает формула:

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

Причем, особенно значительно  $S$  увеличивается при **плавлении** вещества и еще более – при его **кипении**, ибо в этих случаях в нем резко возрастает беспорядок. (В ходе указанных процессов поглощается сравнительно **много** тепла при **неизменной**  $T$ , поэтому прирост  $S$ , в соответствии с формулой (1), особенно большой.)

Значение энтропии системы определяется также формулой:  $S = k \ln W$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, равная  $R / N_A$  (составляет  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К)<sup>3</sup>, а  $W$  – термоди-

<sup>1</sup> От греческого «эн» – в и «тропе» – превращение.

<sup>2</sup> Второе начало термодинамики – см. раздел .2.2.1.

<sup>3</sup> Постоянная Больцмана устанавливает связь между **микроскопическими** динамическими явлениями и **макрохарактеристикой** состояния большого количества частиц.

намическая вероятность состояния системы, которая характеризуется числом ее возможных **микросостояний**.

Одно микросостояние отличается от другого взаимным пространственным расположением частиц в веществе, а также распределением энергии между ними. Поэтому, очевидно, что  $S$  **одного моля** данного соединения будет тем выше, чем **больше** в нем число частиц, чем они **разнороднее**, чем **сложнее** сами частицы и чем больше их молекулярная масса. Кроме того, величина  $S$  тем выше, чем **большой** объем занимает 1 моль вещества, что отражается формулой:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

И, очевидно, изменение  $S$  **в ходе реакции** будет тем значительнее, чем сильнее различаются реагенты и продукты данной реакции по указанным параметрам, ибо

$$\Delta S = k \ln \frac{W_{\text{п.р.}}}{W_{\text{р.}}}$$

Для большинства веществ рассчитали **стандартные**<sup>1</sup> значения энтропии ( $S_{298}^0$ ), которые приведены в справочниках. А поскольку  $S$ , как и  $\Delta H$ , – функция состояния ( $W$  однозначно определяется параметрами  $p$ ,  $T$ ,  $V$  и  $x$ ), то ее изменение в ходе химического процесса ( $\Delta S_{r,298}^0$ ) находят по аналогичной формуле:

$$\Delta S_{r,298}^0 = \sum S_{298}^0(\text{п.р.}) - \sum S_{298}^0(\text{р.}).$$

Например, для реакции:  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

имеем:  $\Delta S_{r,298}^0 = 2S_{298}^0(\text{N}_2) + 6S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - 4S_{298}^0(\text{NH}_3) - 3S_{298}^0(\text{O}_2)$ .

### 2.1.3. ФОРМУЛА ГИББСА. РАЗРЕШЕННОСТЬ ПРОЦЕССОВ С ПОЗИЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Из графика (в виде соотнесенных отрезков), приведенного выше, видно, что  $G = H - ST$ , следовательно,  $G$  – тоже функция состояния (при  $p = \text{const}$ ), поэтому изменение свободной энергии системы в ходе реакции можно рассчитать по формуле (она называется формулой Гиббса):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2).$$

Если изменение  $G$  **положительно** ( $\Delta G > 0$ ), то это означает, что свободная энергия системы при взаимодействии веществ должна самопроизвольно возрасть, что невозможно, поэтому такой процесс **запрещен!** Если же изменение  $G$  **отрицательно** ( $\Delta G < 0$ ), т.е. энергия Гиббса в ходе реакции уменьшается (например, выделяясь в окружающую среду в виде тепла), то процесс **должен идти самопроизвольно!**

Рассмотрим взаимодействия в системах, в которых **начальные условия стандартные**:  $T=298\text{K}$ ,  $p=1\text{атм.}$  и, кроме того, т.н. **эффективные концентрации** каждого вида частиц системы равны **по 1 моль/л.** (Имеются в виду частицы (молекулы, ионы и т.п.) не только исходных веществ, но и **продуктов** реакции.)

Эффективная концентрация иначе называется **активностью**<sup>2</sup> (обозначается буквой  $a$ ). Она равна произведению **коэффициента активности** ( $\gamma$ ) на истинную концентрацию частиц данного вида ( $C$ ):  $a = \gamma \cdot C$  (расчет  $\gamma$  – см. раздел 4.1.4 и [7]).

Коэффициент активности показывает **долю** сравнительно **свободных** (активных) частиц, не участвующих в «**постороннем**» межчастичном взаимодействии

<sup>1</sup> **Стандартные** значения  $S$  рассчитаны для **одного** моля **каждого** соединения, находящегося в наиболее **устойчивом** его состоянии **при ст.у.**

<sup>2</sup> Иногда вместо активностей **газообразных** веществ берут **фугитивности** (равные  $\gamma \cdot p_i$ ). Их стандартные значения равны 101,3 кПа (или 1 атм.) по **каждому** газу данной системы.



(которое не приводит к осуществлению данной реакции, поэтому «отвлекает» от нее). Так, для процесса:  $A + B = C$ , «посторонней» является **ассоциация** частиц A и B не между собой, а с C или со стенками сосуда и т.п.

Подчеркнем, что **стандартные** значения активностей частиц ( $a_i=1$  моль/л) могут соблюдаться лишь в **первый момент** реакции. А далее, если процесс идет, например, вправо, активности частиц реагентов снижаются, а продуктов – растут.

Для **стандартных условий** формула Гиббса запишется следующим образом:

$$\Delta G_{r,298}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - T \cdot \Delta S_{r,298}^0. \quad (2a)$$

Причем, аналогично рассмотренному выше, при ст.у. тоже, если  $\Delta G_{r,298}^0 < 0$ , то процесс должен идти **самопроизвольно**, а при  $\Delta G_{r,298}^0 > 0$  реакция **запрещена**.

Используя формулу (2a) и подставляя в нее  $\Delta H_{r,298}^0$  и  $\Delta S_{r,298}^0$  (как их рассчитать, показано в разделах 2.1.1 и 2.1.2), можно **оценить** термодинамическую разрешенность процесса при любой (не только стандартной) температуре, поскольку значения  $\Delta H_r^0$  и  $\Delta S_r^0$  мало зависят от T. Для простоты будем записывать их, соответственно, как  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ , а изменение G при взаимодействии в ст.у. (кроме значения T, т.е. при **любой заданной** температуре) обозначим как  $\Delta G^0$  и получим:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0. \quad (26)$$

(Подчеркнем, что в соответствии с равенством (26) величина  $\Delta G^0$  **постоянна** при каждой **данной** T для **данной** реакции.)

Используя формулу (26), проведем оценку знака  $\Delta G^0$ , а значит, термодинамическую разрешенность химического взаимодействия в зависимости от температуры для четырех возможных случаев.

**Случай 1.** Если  $\Delta H^0 < 0$  (экзопроцесс), а  $\Delta S^0 > 0$  (рост энтропии в ходе реакции), то при **любой** T имеем  $\Delta G^0 < 0$ . И, значит, независимо от T, взаимодействие должно идти **самопроизвольно**, как, например, реакция:  $2Cl_2O_{7(ж)} = 2Cl_{2(г)} + 7O_{2(г)}$ .

**Случай 2.** Если  $\Delta H^0 > 0$ , а  $\Delta S^0 < 0$ , то при **любой** температуре  $\Delta G^0 > 0$ , т.е. процесс термодинамически **запрещен** (это реакция, обратная предыдущей).

**Случай 3.** Если  $\Delta H^0 < 0$  и  $\Delta S^0 < 0$  (что соответствует, в частности, взаимодействию:  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ), то возможны два варианта:

а)  $|\Delta H^0| > |T\Delta S^0|$  (это более вероятно при **низкой** T), следовательно,  $\Delta G^0 < 0$ , и значит, реакция **разрешена**;

б)  $|\Delta H^0| < |T\Delta S^0|$  (что более вероятно при **высокой** T), как результат,  $\Delta G^0 > 0$ , т.е. процесс **запрещен**.

Температуру **смены** знака  $\Delta G^0$  (с минуса на плюс и наоборот) можно рассчитать, приравняв  $\Delta G^0$  нулю, тогда из формулы (26) получим:  $T = \Delta H^0 / \Delta S^0$ .

**Случай 4.** Если  $\Delta H^0 > 0$  и  $\Delta S^0 > 0$  (реакция, обратная предыдущей), то возможны те же два варианта (рассмотрите их сами), но выводы обратные.

#### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Первый закон термодинамики. Привести примеры открытых, закрытых и изолированных химических систем.
2. Находится ли формула Эйнштейна ( $E = mc^2$ ) в противоречии с законом сохранения массы в ходе химического процесса?

3. Тепловой эффект реакции и внутренняя энергия. Одинакова ли внутренняя энергия камня, когда он лежит и когда летит? когда он находится на полу и когда подвешен под потолком?
4. Определение энтальпии (H). В чем отличие Q от H? Как изменяются температура и внутренняя энергия газа при его расширении и почему?
5. Закон Гесса. При каких условиях он не применим? Почему?
6. Исходя из закона Гесса, вывести формулу расчета теплового эффекта любой реакции по стандартным теплотам образования ее веществ. Каковы причины различия тепловых эффектов разных процессов?
7. Какие справочные данные необходимы для расчета энергии сродства аммиака к протону? энергии атомизации твердого вещества? энергии гидратации соли?
8. Что больше:  $\Delta H$  образования вещества или энтальпия его получения из атомов? тепловой эффект сгорания 1 моль S в жидком состоянии или в твердом?
9. Оксид магния термодинамически устойчивее ( $\Delta H_f^0 = -600$  кДж/моль), чем оксид цинка ( $\Delta H_f^0 = -348$  кДж/моль). Как объяснить более высокую реакционную способность первого соединения при взаимодействии с водой?
10. Связь между различными термодинамическими величинами. Что означают термины: «свободная энергия» и «связанная энергия»? Физический смысл S.
11. Почему возможен расчет абсолютных значений энтропии, но не энтальпии? III начало термодинамики. Вычислить  $\Delta S$  при плавлении 54 г серебра, если его т.пл. равна  $960^\circ\text{C}$ , а теплота плавления составляет 104,5 кДж/моль.
12. При одинаковой температуре энтропия чего выше:  $\text{O}_2$  или  $\text{O}_3$ ? серы твердой или жидкой? льда или воды?
13. Как изменяется S в ходе следующих процессов:  $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ ?  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}$ ?  $\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$ ?  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$ ?  $\text{CuSO}_{4(\text{б/в})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_{4(\text{р-р})}$ ?
14. Почему при ионизации молекул воды энтропия снижается?
15. Энергия Гиббса и формула Гиббса. Может ли самопроизвольно идти реакция с поглощением тепла или с уменьшением энтропии?
16. Можно ли восстановить висмут из его оксида углем, если  $\Delta G_{f,298}^0$  для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  составляет  $-300$  ккал/моль, а для CO равно  $-94$  ккал/моль (1 ккал=4,18 кДж)?
17. Как рассчитать температуру, выше которой соединение (например, метан) должен самопроизвольно разлагаться на простые вещества? на атомы?
18. Почему ст.ок. элементов в оксидах при нагревании, как правило, снижается?

## 2.2. РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Изучение химического равновесия имеет большое значение, как для теоретических исследований, так и для решения практических задач. Определяя положение равновесия для различных температур и давлений, можно выбрать наиболее благоприятные условия проведения химического процесса.

Н.С. Ахметов

### 2.2.1. ДВИЖУЩАЯ СИЛА РЕАКЦИИ. РАВНОВЕСИЕ

**Самопроизвольно** протекающие химические взаимодействия называются **термодинамически необратимыми**. К ним относится **большинство** процессов в мире. (Обычно, когда говорят о необратимости реакции, имеют в виду ее **кинетице-**

**скую** необратимость (см. раздел 2.3.6), а истинно необратимых взаимодействий с позиции кинетики сравнительно **мало** (это, например, случай 1 в разделе 2.1.3.)

Проводя анализ формулы Гиббса, можно сделать вывод, что **термодинамически** необратимые процессы осуществляются или вследствие уменьшения энтальпии системы, или в результате увеличения ее энтропии. Однако, на самом деле, **движущей силой** (ДС) реакции **всегда является рост энтропии**.

Даже если  $S$  системы в ходе химического взаимодействия **уменьшается**, что возможно лишь при **экзопроцессе**, то **выделившееся** тепло **увеличивает** энтропию окружающей **среды**. Причем это увеличение осуществляется в **большей** степени, чем уменьшение  $S$  системы, так что в **целом** энтропия **растет**. То же наблюдается для эндопроцессов, т.е.  $S$  системы увеличивается в большей степени, чем снижается  $S$  окружающей среды (в результате ее охлаждения). В этом суть **второго начала термодинамики**. Его можно представить формулой:  $dS > \delta Q / T$ , которая как раз и отражает **термодинамическую необратимость** процессов.

Поскольку изменение энтропии окружающей среды измерить сложно, то ДС определяют как изменение свободной энергии системы, рассчитанное по формуле Гиббса для **нестандартных** условий, т.е. по формуле (2).

Рассмотрим **кинетически обратимую** реакцию (ибо таково подавляющее большинство химических процессов) и, в частности, остановимся на **экзотермическом** взаимодействии  $H_2$  и  $O_2$  с образованием  $H_2O$  (случай 3 в разделе 2.1.3)<sup>1</sup>.

Для данного процесса ДС **прямой** (прям.) реакции является снижение энтальпии ( $\Delta H_{\text{прям.}} < 0$ ), поскольку разрываются менее прочные связи (в реагентах  $H_2$  и  $O_2$ ) и формируются **более прочные** ХС (в продукте  $H_2O$ ). А значит, при этом получается более **упорядоченная** система. Поэтому, естественно, для обратного (обр.) процесса, при осуществлении которого, напротив, **растет беспорядок** (из-за образования **менее прочных** связей в  $H_2$  и  $O_2$  и увеличения объема системы) в качестве ДС выступает энтропийный фактор ( $T\Delta S_{\text{обр.}} > 0$ ).

Из формул расчета значений  $\Delta H_{r,298}^0$  (раздел 2.1.1) и  $\Delta S_{r,298}^0$  (раздел 2.1.2) следует, что с позиции и энтальпии, и энтропии, с какой ДС обусловлен прямой процесс, с такой же ДС запрещен обратный, а значит:  $\Delta H_{\text{прям.}} = -\Delta H_{\text{обр.}}$  и  $\Delta S_{\text{обр.}} = -\Delta S_{\text{прям.}}$ . Поэтому для **суммарного** процесса можно записать:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{прям.}} - T\Delta S_{\text{прям.}} = \Delta H_{\text{прям.}} + T\Delta S_{\text{обр.}}$$

В **первый** момент взаимодействия  $\Delta S_{\text{обр.}} = 0$ , поскольку еще нет продуктов. Напротив, количество реагентов максимально, поэтому  $\Delta H_{\text{прям.}}$  имеет наибольшее значение ( $\Delta H_{\text{max}}$ ). Как результат, суммарная ДС реакции в целом, т.е. величина  $\Delta G$  в соответствии с формулой (2) тоже **максимальна**, поскольку  $\Delta G = \Delta H_{\text{max}} + 0$ .

Однако по мере протекания процесса величина  $\Delta H_{\text{прям.}}$  по абсолютному значению уменьшается (из-за расхода реагентов), т.е. становится менее отрицательной и, значит, **падает ДС прямой** реакции. Напротив, значение  $\Delta S_{\text{обр.}}$  растет (из-за накопления продуктов), становясь все более положительным, т.е. **усиливается ДС обратного** процесса. И то, и другое снижает величину  $\Delta G$  реакции в целом.

И, наконец, при определенном соотношении реагентов и продуктов будем иметь **равенство** противоположно действующих движущих сил, а именно:

<sup>1</sup> Изменение термодинамических величин в ходе процесса для случая 4 (раздел 2.1.3) рассмотрите самостоятельно по аналогии.

$$|\Delta H_{\text{прям}}| = |T\Delta S_{\text{обр.}}| \text{ и, следовательно: } \Delta G = 0.$$

Состояние системы, когда  $\Delta G = 0$ , называется **равновесным**. На практике о наступлении равновесия судят по **неизменности** во времени всех параметров системы, в частности, концентраций, а значит, и активностей реагентов и продуктов.

### 2.2.2. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Активность – это основная химическая характеристика вещества, поэтому интересно подойти к состоянию равновесия, анализируя формулу:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Pi_r \quad (3)$$

ибо она связывает  $\Delta G$  и т.н. **произведение реакции** ( $\Pi_r$ ), равное произведению **активностей** всех реагирующих частиц системы (в степенях, соответствующих стехиометрии реакции). Например, для процесса:



$$\Pi_r = (a_D^d \cdot a_E^e \cdot \dots) \cdot (a_B^{-b} \cdot a_C^{-c} \cdot \dots), \quad \text{то есть:} \quad \Pi_r = \frac{a_D^d \cdot a_E^e \cdot \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots}$$

Отметим, что, во-1-ых, активности в выражение  $\Pi_r$  подставляют в **относительных** единицах (т.е. по **отношению** к величинам в стандартном состоянии, равным, напомним, 1 моль/л), поэтому  $\Pi_r$  является **безразмерной** величиной;

во-2-ых, в случае гетерогенных систем активности **чистых** твердых и жидких реагентов **постоянны** (при данной T) и учтены в значении  $\Delta G^0$  (как и стандартные активности частиц других реагентов), а в выражение  $\Pi_r$  вместо них подставляют единицу (как отношение **одинаковых** величин).

Проанализируем формулу (3). Очевидно, на начальном этапе реакции  $\Pi_r \ll 1$  (ибо ничтожна активность продуктов). Поэтому второе слагаемое в данной формуле тоже (как и  $\Delta G^0$ ) отрицательно<sup>2</sup>. Следовательно,  $|\Delta G| > |\Delta G^0|$ , т.е. движущая сила процесса ( $\Delta G$ ) особенно велика ( $\Delta G \ll 0$ ).

Однако по мере протекания реакции (из-за накопления продуктов и расхода реагентов)  $\Pi_r$  растет. А значит, второе слагаемое в формуле (3) становится все менее отрицательным, затем все более положительным (при  $\Pi_r > 1$ ) и потому абсолютная величина  $\Delta G$  уменьшается. И, наконец, при определенном соотношении концентраций продуктов и исходных веществ имеем:  $\Delta G = 0$ , т.е. наступает равновесие.

Таким образом,  $\Delta G$  – это энергия, которая должна выделиться системой при ее переходе из данного **текущего** состояния (т.е. все время **меняющегося** по мере осуществления реакции) в **равновесное**. И потому в **ходе процесса** (в соответствии с формулой (3))  $\Delta G$  **уменьшается** от максимального отрицательного значения (в первый момент взаимодействия) до нуля (при равновесии)).

Напротив, величина  $\Delta G^0$  **постоянна** для каждой реакции (при данной T), не меняющаяся в ходе процесса, т.к. это **вся** энергия, которая должна выделяться при переходе данной системы из **стандартного** состояния в **равновесное** (а последнее **однозначно** определяется **исходным стандартным** состоянием).

Исходя из условия равновесия ( $\Delta G = 0$ ) и преобразуя формулу (3), получим:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \Pi_r. \quad (5)$$

<sup>1</sup> Напоминаем, что величина  $\Delta G^0$  постоянна для данной реакции при данной T (раздел 2.1.3)

<sup>2</sup> Если реакция термодинамически **обусловлена** (а мы рассматриваем именно этот случай), то  $\Delta G^0 < 0$  (см. раздел 2.1.3).

Поскольку значения  $\Delta G^0$  (при данной  $T$ ) и  $R$  постоянны, то и  $\Pi_r$  в **равновесных** условиях при **данной** температуре – тоже **постоянная** величина, вследствие чего называется **константой** равновесия ( $K$ ). Причем, как и  $\Pi_r$ ,  $K$  выражается через **активности** (в относительных единицах – см. выше), поэтому обозначается  $K_a$ :

$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e \cdot \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots} \quad (6)$$

(Эта формула – математическое выражение закона «действующих масс»<sup>1</sup>, открытого еще в 60-е годы XIX века.)

Подставим  $K_a$  в формулу (5) вместо  $\Pi_r$  и перейдем к десятичному логарифму:

$$\Delta G^0 = -2.3RT \lg K_a \quad (7)$$

Так как значение  $K_a$  в соответствии с формулой (7) определяется (при данной  $T$ ) **термодинамической** характеристикой ( $\Delta G^0$ ), то  $K_a$  называется **термодинамической** константой равновесия. И ее величина (как следует из формулы (7)) зависит **только** от **природы** реагирующих веществ (т.е. от значения  $\Delta G^0$ ) и от **T**.

Из формулы (7) видно: если  $\Delta G^0 \ll 0$ , то  $K_a \gg 1$ , т.е. при равновесии в системе, в основном, присутствуют продукты реакции (см. выражение (6)). И наоборот.

На практике часто используют **концентрационные** константы равновесия, т.е. выраженные через  $C$  (в относительных единицах), поэтому обозначают  $K_c$ . Величина  $K_c$  зависит не только от природы реагентов и температуры (как  $K_a$ ), но и (в небольшой степени) от других параметров системы, в частности, от концентрации.

### 2.2.3. СДВИГ РАВНОВЕСИЯ

Из формулы (3) следует, что если на равновесную систему оказывается **внешнее** воздействие (т.е. действием извне изменяется концентрация какого-либо вещества или давление, или температура системы), то это приводит к **возникновению** движущей силы ( $\Delta G \neq 0$ ). И значит, к протеканию реакции в ту или иную сторону до установления **нового равновесия** (т.е. когда снова будет  $\Delta G = 0$ ).

Процесс установления **нового** равновесия (как следствие действия извне) называется **сдвигом** химического равновесия. Причем, если движущая сила, возникающая в системе (при внешнем воздействии на нее), положительна ( $\Delta G > 0$ ), то сдвиг равновесия происходит влево, а если отрицательна ( $\Delta G < 0$ ), то вправо<sup>2</sup>.

**Направление** сдвига (т.е. знак возникающей  $\Delta G$ ) можно определить, исходя из формулы (3). Но чаще для этой цели используют **принцип Ле Шателье**: при изменении параметров системы воздействием извне равновесие смещается в сторону процесса, который **ослабляет** это воздействие.

Рассмотрим, как данный принцип объясняется с позиции термодинамики:

а) **Изменение концентраций**. Если мы повысим концентрацию какого-либо **реагента** (например, внесением дополнительного количества соответствующего вещества в систему), то тем самым уменьшим  $\Pi_r$ , а, следовательно, и величину второго слагаемого в формуле (3). Как следствие, получим:  $|\Delta G^0| > |RT \ln \Pi_r|$ , а значит,  $\Delta G < 0$ . Поэтому равновесие реакции сместится вправо.

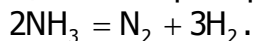
<sup>1</sup> С точки зрения современных понятий «действующая масса» – это и есть активность.

<sup>2</sup> Если при снятии внешнего воздействия равновесие **возвращается** в прежнее положение (после сдвига как вправо, так и влево), значит, оно является **истинным**, а не ложным.

Например, при введении в систему (4) реагентов В или С равновесие сдвигается в сторону образования продуктов D и E. При увеличении же концентрации D или E наблюдается **обратное** смещение (объясните его, используя формулу (3)).

Таким образом, при указанных сдвигах снижается концентрация внесенного нами вещества, т.е. система **ослабляет внешнее воздействие** (а значит, выполняется принцип Ле Шателье).

б) **Влияние давления**<sup>1</sup>. Это влияние на состояние равновесия стоит учитывать лишь, если в результате реакции изменяется суммарное количество газообразных веществ. Например, оно растёт при разложении аммиака на простые вещества:



При повышении давления в данной системе увеличивается значение  $P_r$ , которое

рассчитывается по формуле:  $P_r = \frac{a(\text{N}_2) \cdot a^3(\text{H}_2)}{a^2(\text{NH}_3)}$ , ибо сумма показателей степеней в

числителе больше, чем в знаменателе, а повышение  $p$  в системе (например, из-за уменьшения ее  $V$ ) вызывает практически одинаковый рост активностей всех газов.

Как результат, получим (исходя из формулы (3)), что  $|\Delta G^0| < |RT \ln P_r|$ , а значит,  $\Delta G > 0$ . Поэтому равновесие сдвинется влево. Благодаря чему суммарное количество газообразных веществ уменьшится, и, как следствие, давление данной системы несколько снизится по сравнению с  $p$ , **созданным внешним воздействием** – в соответствии с принципом Ле Шателье. Рассуждая аналогично, объясните влияния **снижения**  $p$  для данной реакции и **изменения**  $p$  для обратного процесса.

в) **Зависимость от температуры**. Объяснить влияние  $T$ , используя формулу (3), сложно, т.к. оба ее слагаемых зависят от температуры, причем часто неодинаково. Поэтому возьмем формулу (2), помня о том, что мы рассматриваем только обратимые реакции (случаи 3 и 4 в разделе 2.1.3.), т.к. **лишь для них**, во-1-ых, возможно состояние равновесия, а во-2-ых, если прямая реакция идет с экзотермическим эффектом, то обратная – обязательно с **эндотермическим**, но с ростом энтропии.

Поскольку значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции мало зависят от  $T$  (см. раздел 2.1.3), а температура входит лишь во второе слагаемое формулы (2), то с повышением  $T$  увеличивается, в основном,  $\Delta S$  реакции, для которой движущей силой является **рост энтропии**, т.е. повышается  $\Delta S$  **эндотермического** процесса. Поэтому именно в сторону его протекания смещается равновесие системы при **нагревании**. А т.к. при этом тепло поглощается, то это и есть **ослабление** внешнего воздействия (т.е. нагревания).

При **охлаждении** системы (внешним воздействием)  $\Delta S$  эндореакции **уменьшается**, и наблюдается обратный сдвиг, т.е. в сторону **экзотермического**, а выделяемое тепло отчасти **компенсирует** снижение  $T$ , вызванное действием извне.

Так объясняется проявление принципа Ле Шателье при изменении температуры.

Отметим, что  $T$ , влияя на положение равновесия, **изменяет** (в отличие от  $C$  или  $p$ ) и значение  $\Delta G^0$  (см. формулу (26)), а потому и величину  $K_a$  (равенство (7)).

Подчеркнем, что при любом воздействии извне сдвиг равновесия заканчивается, когда значение  $P_r$  становится равным  $K_a$  для данной реакции при **данной  $T$** .

#### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1.  $\Delta S$  реакции. Второе начало термодинамики. Что означает запись  $dS > \delta Q / T$ ?

<sup>1</sup> Сверхвысокие давления влияют на активности веществ даже в конденсированном состоянии.

2. Физический смысл термодинамических величин  $\Delta G$  и  $\Delta G^0$  для данного процесса (их взаимосвязь). Какая из этих величин зависит от состава системы?
3. Почему, чтобы выяснить, находится ли система в истинном равновесии, нужно вывести ее из равновесия, как в прямом, так и в обратном направлении?
4. Константы равновесия, их выражения, формула расчета, размерность.
5. Будет ли  $K_a$  изменять свое значение при добавлении в систему вещества, не участвующего в данной реакции? а концентрационная константа?
6. Какие объемы газов  $A_2$  и  $B_2$  надо смешать, чтобы объемная доля газа  $AB$  в равновесной системе:  $A_2 + B_2 \rightarrow AB$  ( $K_c = 1$ ) составила 30%?
7. Равновесие реакции в газообразной системе:  $A + B \rightarrow C + D$ , – установилось при молярных концентрациях этих веществ, соответственно: 6, 2, 4 и 3. Рассчитать, каковы будут их концентрации при новом равновесии, установившемся после добавления в систему вещества  $B$  до его концентрации 6 моль/л ( $V = \text{const}$ ).

## 2.3. КИНЕТИКА

Лазерная спектроскопия позволяет следить за процессами, длящимися 10–100 фемтосекунд<sup>1</sup>.  
Журнал «Химия и жизнь», 2002

### 2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

**Химическая кинетика** – раздел химии, рассматривающий **скорость** химических процессов и их **механизм**. Отметим, что знание последнего позволяет правильно выбрать способ воздействия на скорость реакции. Например, при радикальном механизме процесса для ускорения лучше использовать облучение, а не нагрев.

**Скорость** определяется числом **элементарных актов взаимодействия**<sup>2</sup> за единицу времени в единице **объема** (в гомогенных системах) или на единице **поверхности** (для гетерогенных реакций).

На практике, независимо от того, гомогенной или гетерогенной является система, скоростью процесса считают **изменение концентрации** какого-либо вещества за **единицу времени** в жидкой или газовой фазе. **Такую** скорость (чтобы не путать с определенной выше) будем называть практической или **интенсивностью** [7].

### 2.3.2. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

Зависимость скорости от различных факторов выражается т.н. **кинетическим уравнением**. Например, в случае процесса (4), если он является гомогенным и одностадийным<sup>3</sup>, кинетическое уравнение для **прямого** взаимодействия запишется следующим образом:  $\bar{v} = \bar{k} \cdot a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots$ , а для обратной реакции:  $\bar{v} = \bar{k} \cdot a_D^d \cdot a_E^e \cdot \dots$ <sup>4</sup>

**Суммарная** же скорость процесса ( $v$ ), очевидно, равна разности:  $\bar{v} - \bar{v}$ .

Коэффициенты  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  называются **константами скоростей** прямой и обратной реакций соответственно. Они отражают влияние природы веществ<sup>5</sup>, температу-

<sup>1</sup> 1 фемтосекунда – это  $10^{-15}$  сек.

<sup>2</sup> Для многостадийного процесса имеется в виду лимитирующая (наиболее медленная) его стадия.

<sup>3</sup> А также в случае лимитирующей стадии многостадийных реакций. Для последних иногда используют **формально-кинетические** уравнения, т.е. записанные по суммарному уравнению процесса.

<sup>4</sup> Кинетическое уравнение, как и выражение  $K_c$ , можно записать через концентрации, но тогда оно не является строгим, т.к. не учитывает «посторонние» межчастичные взаимодействия.

<sup>5</sup> Влияние природы веществ сказывается в том, что для каждой реакции – **свои** значения  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$ .

ры и др. на скорость взаимодействия. Их физический смысл (как следует из кинетических уравнений): они равны **скоростям** процессов (прямого и обратного) при **стандартных** значениях активностей (равных, напомним, по 1 моль/л) и имеют размерность скорости. (Ибо в кинетические уравнения, как и в выражение  $K_a$ , активности подставляются в **относительных** единицах, т.е. безразмерными.)

Показатели степеней в кинетическом уравнении являются **порядками** процесса по соответствующим реагентам и отражают **степень влияния** активности каждого вида взаимодействующих частиц на скорость; а сумма этих показателей называется **общим порядком** процесса. В случае гомогенной одностадийной реакции общий порядок совпадает с **молекулярностью** (т.е. с числом частиц, сталкивающихся при элементарном акте взаимодействия), значение которой не бывает более трех. Отметим, что порядок реакции (в отличие от ее молекулярности) может быть **дробным**, что обычно указывает на многостадийность процесса. А также **нулевым**, например, для гетерогенной системы:



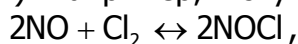
**постоянные** (при данной Т) входят в константы, в нашем примере – в значение  $\bar{k}$ .

### 2.3.3. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

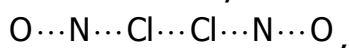
Окисление  $\text{H}_2$  кислородом имеет полную реакционную сеть, состоящую из 30 стадий,  
Журнал «Химия и жизнь», 2002 г.

Механизм большинства одностадийных химических взаимодействий, а также отдельных стадий многостадийных процессов включает формирование т.н. активированного комплекса (а.к.) в качестве промежуточного продукта.

**Активированный** (или переходный) **комплекс** – это такая **ассоциация** взаимодействующих (в элементарном акте реакции) частиц, при формировании которой происходит **ослабление** старых ХС и **зарождение** новых (еще относительно слабых). Например, в случае одностадийного **трехмолекулярного** процесса:



при столкновении двух частиц NO и одной  $\text{Cl}_2$  получается а.к. следующего вида:



в котором затем рвется связь  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$  и упрочняются связи  $\text{N} \cdots \text{Cl}$  и  $\text{N} \cdots \text{O}$  (пунктиром показаны ослабленные связи без уточнения их кратности). При осуществлении обратной (**двухмолекулярной!**) реакции – наоборот, но а.к. **тот же**. Возможный механизм протекания другого **двухмолекулярного** (тоже одностадийного) взаимодействия показан на рис.1, линия (а).

### 2.3.4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ

При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза.  
(Правило Вант-Гоффа)

Зависимость кинетики процесса от Т отражает формула Вант-Гоффа:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma \frac{10^{\frac{T_2 - T_1}{10}}}{10^{\frac{T_2 - T_1}{10}}}, \text{ где } v_2 \text{ и } v_1 \text{ – скорости взаимодействия при } T_2 \text{ и } T_1, \text{ а } \gamma \text{ – температур-}$$

ный коэффициент, который для каждой реакции принимает только **свое** значение (в интервале от 2 до 4, иногда <2 или >4).

Более наглядно влияние Т на скорость отражает уравнение Аррениуса:



$$k = Z \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right),$$

где  $Z$  – величина, учитывающая число столкновений частиц (реагентов или продуктов) за единицу времени в единице объема системы (или на единице поверхности раздела фаз) и потому имеющая, как и  $k$ , размерность скорости;

$\Delta S$  – это **изменение энтропии** при образовании активированного комплекса из реагентов (для прямого процесса) или из продуктов (для обратного);

$E_a$  – **энергия активации** (прямой или обратной реакции), равная разности между **нулевыми** уровнями средней энергии частиц (реагентов или продуктов соответственно) и энергии активированного комплекса ( $E_{a.k.}$ ) – см. рис 1. Нулевые уровни – это уровни энергий при  $T=0$  (по шкале Кельвина), т.о. величина  $E_a$  не зависит от  $T$  и остается **постоянной** при **данном** механизме реакции. Если же брать разности указанных уровней  $E$  при **любой** другой температуре, то получим величину, **зависящую** от  $T$ ; поэтому она обозначена как  $E_a^T$  (рис. 1).

Таким образом, множитель  $\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  определяет **долю** столкнувшихся частиц, которые обладают энергией, достаточной для преодоления «барьера»  $E_a$  [11].

Множитель же  $\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$  отражает **долю** столкновений, **удачных**, если учитывать

**энтропийный** фактор. Например, для взаимодействия  $NO$  с  $Cl_2$  удачным является столкновение с молекулой  $Cl_2$  двух частиц  $NO$ , причем именно атомами  $N$ , а для обратного процесса – двух молекул  $NOCl$  атомами  $Cl$ . К тому же, для обоих направлений реакции столкновение указанных частиц должно происходить примерно по одной линии, чтобы мог сформироваться линейный а.к. (см. раздел 2.3.3).

Итак, чтобы образовать активированный комплекс, частицы должны столкнуться при **определенной** ориентации относительно друг друга и при этом обладать **достаточно** высокой энергией, т.е. соответствующей величине  $E_{a.k.}$ .

Часто из-за слишком большого значения  $E_{a.k.}$  (практически не достигаемого частицами в условиях опыта) не идет даже **термодинамически** разрешенный процесс. Дело в том, что скорости реакций  $\vec{v}$  и  $\bar{v}$ , определяются **не только** значениями ДС (для экзопроцесса:  $\Delta H_{\text{прям.}}$  и  $T\Delta S_{\text{обр.}}$  соответственно (см. раздел 2.2.1)), а потому и суммарная скорость ( $v$ ) не зависит напрямую от величины  $\Delta G$  реакции.

Это объясняется следующим. Значение  $\Delta G$  определяется **соотношением прочностей** связей в реагентах и продуктах реакций (что отражает  $\Delta H_r$ ), а также **соотношением их беспорядков** (это учитывает  $\Delta S_r$ ).

В то же время  $\vec{v}$  (или  $\bar{v}$ ) зависит от **прочности** ХС в реагентах (или в продуктах) по **сравнению** со связями в **а.к.**, что учитывает значение  $E_a$  ( $E_{a(\text{прям.})}$  или  $E_{a(\text{обр.})}$  соответственно). Кроме того,  $\vec{v}$  (или  $\bar{v}$ ) определяется изменением энтропии  $\Delta S$  при образовании **а.к.** из реагентов (или из продуктов).

Из формулы Аррениуса видно, что, во-1-х, чем сложнее с позиции энтропии организовать а.к., т.е. чем **ниже** его энтропия (а значит, **более отрицательно**  $\Delta S$  при его формировании из реагентов), тем меньше  $k$  и, следовательно, ниже скорость. Во-2-х, чем меньше  $E_a$ , тем больше величина  $k$  и, значит, выше скорость реакции, но тем слабее влияние  $T$  на  $k$  (т.е. меньше значение  $\gamma$  в формуле Вант-Гоффа).

## 2.3.5. КАТАЛИЗ

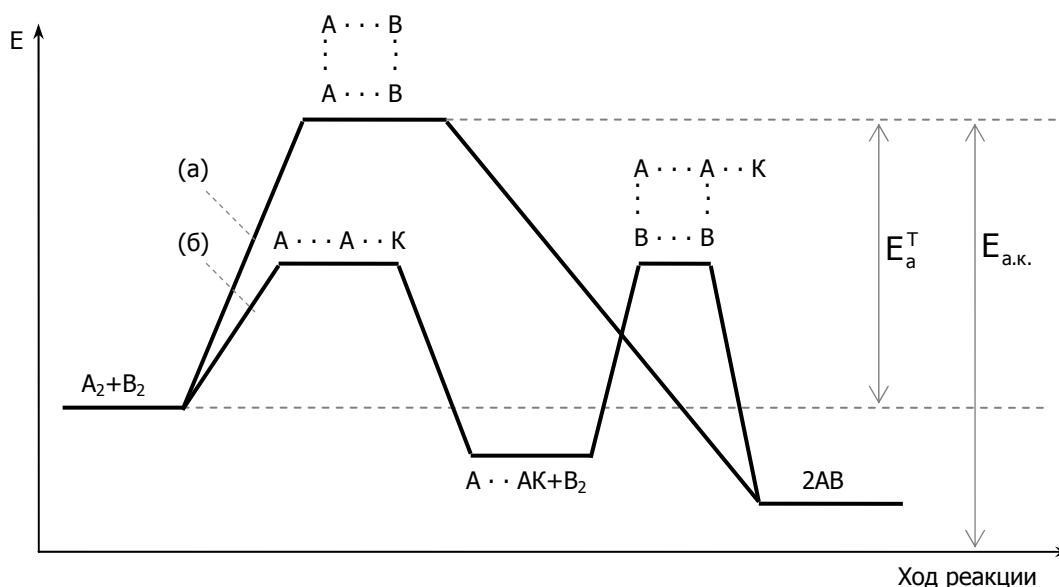
С.В.Лебедев смещением катализаторов дегидрирования, дегидратации и конденсации получил катализатор согласованных действий для синтеза бутадиена из спирта.

Журнал «Химия и жизнь», 2002 г.

**Катализаторы** – это вещества, которые, **участвуя** в реакции и благодаря этому влияя на ее скорость, **не расходуются** в результате **данного** процесса.

Подчеркнем, что при низких скоростях реакций (из-за высоких значений  $E_{a.k.}$ , а значит, и величины  $E_a$ ) введение катализатора в систему оказывается особенно эффективным, ибо он направляет процесс по **другому пути с меньшими значениями**  $E_{a.k.}$  (а потому и  $E_a$ ), хотя и с бóльшим числом стадий (рис. 1, линия (б)).

В частности, добавляется стадия образования **интермедиата** (промежуточного соединения, например, А..АК (рис.1)) при взаимодействии катализатора хотя бы с одним реагентом, что активирует его из-за **ослабления** связей в нем (как результат, скорость растет). Это и есть **механизм** каталитического действия (т.е. катализа).



**Рис. 1.** Изменение энергетического состояния реагирующих частиц в ходе экзотермического процесса (ослабленные связи изображены пунктиром, причем, чем длиннее пунктирный отрезок, тем слабее связь): (а) – в отсутствии катализатора; (б) – при наличии катализатора в системе.

Подчеркнем, что введение катализатора (в отличие от изменения  $T$ ) **не влияет** на величину  $K_a$ , т.к. катализатор не расходуется в результате реакции. То есть в обеих частях уравнения процесса его количество одинаково, поэтому оно сокращается. И значит, расчет  $K_a$  проводят, исходя из одного и того же уравнения реакции (и при наличии катализатора, и без него).

## 2.3.6. РАВНОВЕСИЕ С ПОЗИЦИИ КИНЕТИКИ

При  $2000^\circ\text{C}$  и  $101,3\text{ кПа}$  реакция синтеза газобразной воды протекает практически до конца, тогда как процесс разложения воды идет в ничтожной степени.

Н.С. Ахметов

В **ходе протекания** реакции скорость ее может оставаться **постоянной** (при **нулевом** порядке процесса) и даже повышаться (в случае разветвленных цепных

реакций (которые заканчиваются взрывом), а также для автокаталитических<sup>1</sup> взаимодействий). Но большинство процессов в ходе их осуществления замедляются.

Это происходит вследствие того, что (в соответствии с кинетическими уравнениями) скорость прямой реакции снижается (в результате расхода реагентов), а обратной растёт (из-за накопления продуктов).

И когда эти скорости становятся **равными**, имеем состояние **химического равновесия**. Оно является **динамическим**, поскольку скорости прямого и обратного процессов **не нулевые**. Но хотя эти реакции **идут**, энтропия системы не растёт ( $dS = \delta Q / T$ ), т.е. равновесие представляет собой **обратимый** процесс с позиции второго начала термодинамики.

Из равенства скоростей следует, что

$$\bar{k} \cdot a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots = \bar{k} \cdot a_D^d \cdot a_E^e \cdot \dots \quad \text{или} \quad \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{a_D^d \cdot a_E^e \cdot \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots}$$

Из сопоставления данного выражения с выражением (6) получаем:  $K_a = \frac{\bar{k}}{\bar{k}}$ .

Таким образом, значение  $K_a$  тем выше, чем больше скорость прямой реакции **по сравнению** со скоростью обратной **при ст.у.** В частности,  $K_a \gg 1$ , если  $\bar{k} \gg \bar{k}^2$ .

При указанных соотношениях могут быть два варианта:

а) если  $\bar{k} \neq 0$ , то реагенты присутствуют в равновесной системе в **следовых** количествах. Такого рода процессы относят к **практически необратимым**;

б) если  $\bar{k} = 0$  – значит, продукты совсем не взаимодействуют между собой с образованием реагентов, поэтому к наступлению равновесия последние расходуются **полностью**, а присутствуют в системе только продукты. Это характерно для экзотермических реакций, сопровождающихся ростом энтропии (случай 1 раздела 2.1.3). Такие процессы называют, напомним, **кинетически необратимыми** (в отличие от термодинамически необратимых, описанных в разделе 2.2.1).

При  $K_a > 1$ , т.е. когда  $\bar{k} > \bar{k}$  и  $\bar{k} \neq 0$ , реакция считается **обратимой** с точки зрения кинетики. Если же значения  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  соизмеримы по величине, а значит, величина  $K_a$  близка к 1, то процесс **обратим в значительной степени**, т.к. после установления равновесия количество продуктов и реагентов примерно одного порядка.

**Качественно** оценить соотношение реагентов и продуктов при наступлении равновесия помогает правило: равновесие обычно смещено в сторону или **более слабых электролитов**, или **менее растворимых** веществ, или более **летучих**.

Отметим, что направление сдвига равновесия (по принципу Ле Шателье) при изменении давления в системе или концентрации реагентов (под действием извне) легко объяснять, используя кинетические уравнения (даже формально-кинетические – см. сноску в разделе 2.3.2) – сделайте это самостоятельно.

Влияние же температуры на смещение равновесия объясняется неодинаковым изменением  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$ , а именно: чем выше значение  $E_a$ , тем больше влияние  $T$  на  $k$  (раздел 2.3.4). Поэтому при повышении температуры в случае **экзопроцесса** (когда  $E_{a(\text{прям.})}$  меньше, чем  $E_{a(\text{обр.})}$ )  $\bar{k}$  увеличивается в большей степени, чем  $\bar{k}$ , и потому величина  $K_a$  уменьшается, т.е. равновесие смещается влево. Обратное наблюдается при охлаждении. (Аналогично рассмотрите случай эндотермической реакции.)

<sup>1</sup> Реакция называется автокаталитической, если ее продукт является катализатором данной реакции.

<sup>2</sup> И наоборот.

Подчеркнем, что по сравнению с повышением температуры введение катализатора в систему часто оказывается более эффективным, т.к. он, в отличие от  $T$ , не влияет на величину  $K_a$  и не смещает равновесие, что с позиции кинетики объясняется одинаковым увеличением скорости и **прямой**, и **обратной** реакций. Дело в том, что и та, и другая идут через образование **одного и того же а.к.** в отсутствие катализатора и **одних и тех же а.к.** в его присутствии. А значит, на одну и ту же величину ( $\Delta E_a$ ) уменьшается и  $E_{a(\text{прям.})}$ , и  $E_{a(\text{обр.})}$ , т.е. в формуле Аррениуса и для  $\bar{k}$ , и для  $\bar{k}$  появляется один и тот же **множитель**:  $\exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right)$ , который при расчете  $K_a$  (т.е.  $\bar{k}/\bar{k}$ ) сокращается. Отметим, что этот множитель  $>1$  (ибо  $-(-\Delta E_a) > 0$ ). Поэтому-то и растут  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$ , т.е. происходит **ускорение** прямой и обратной реакций? И поэтому, не смещая равновесие, катализатор **ускоряет приход** в состояние равновесия (в том числе и при сдвиге равновесия).

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Химическая кинетика. Механизм реакций? Корректно ли определять скорость процесса как изменение концентрации вещества в единицу времени? В чем отличие определений скорости для гомогенных и для гетерогенных реакций?
2. Кинетическое уравнение, влияние каких факторов на скорость оно отражает?
3. Физический смысл константы скорости, ее размерность. Порядок и молекулярность реакции, их физический смысл. Что можно сказать о механизме процесса, если порядок по веществу имеет значение, равное 1? 2? 0? 1,2?
4. Определите порядок и молекулярность реакций (в прямом и обратном направлении) для процессов:
  - а)  $\text{BaCO}_{3(\text{тв})} \rightarrow \text{BaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ ;
  - б)  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р-р})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ ;
  - в)  $\text{NOCl}_{(\text{г})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ .
 Куда сместится их равновесие при повышении давления в газовой фазе (как результат уменьшения  $V$  системы)? при изменении количества каждого из веществ (при  $V=\text{const}$ )? Объясните механизм действия принципа Ле Шателье для данных процессов с кинетических позиций.
5. Может ли скорость реакции в ходе ее осуществления увеличиваться? уменьшаться? оставаться постоянной? Поясните примерами. Признаки наступления истинного равновесия в химической системе. Что означает запись:  $dS = \delta Q / T$ ?
6. Как связаны между собой следующие характеристики: стандартное изменение энергии Гиббса в ходе взаимодействия, осуществимость процесса в прямом и обратном направлении, значения констант скоростей прямой и обратной реакций, константа равновесия, состав равновесной системы?
7. Почему повышение  $T$  увеличивает скорость взаимодействия? Всегда ли?
8. В чем принципиальное различие между  $E_{\text{а.к.}}$ ,  $E_a$  (входящей в формулу Аррениуса) и  $E_a^T$ ? Значение какой из них не зависит от  $T$  (и при каком условии)?
9. В случае воды, переохлажденной до  $-10^\circ\text{C}$  или  $-20^\circ\text{C}$ , быстрее пойдет кристаллизация при ее инициировании?
10. Изобразить энергетическую схему хода эндопроцесса при двух разных температурах, а также в присутствии катализатора (ингибитора).
11. Может ли (при об.у.) установиться истинное равновесие в системах:
  - а)  $\text{NO} + \text{O}_2$ ;
  - б)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - в)  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - г)  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

12. Как реакцию:  $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$ , – сделать ощутимо обратимой?

### 3. СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

#### 3.1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА

Строение атомов и их взаимодействие – это удивительное свидетельство высочайшей организованности Вселенной.

С.С.Коновалов

##### 3.1.1. МОДЕЛИ АТОМОВ

Лазерная аттосекундная ( $10^{-18}$  с) спектроскопия позволит увидеть электрон, а в фемтоспектроскопии он «размазан».

Журнал «Химия и жизнь», 2003

Из моделей атома, созданных в XIX-XX веках, наиболее близка современным представлениям модель Резерфорда (1911 г.) [9]. Ее суть в следующем:

а). В центре атома находится **положительно** заряженное ядро, радиус которого примерно в 10 000 раз меньше радиуса атома. В ядре сосредоточена практически вся атомная **масса**, т.к. оно состоит из сравнительно **тяжелых** частиц (с массой примерно равной массе атома водорода) т.н. нуклонов<sup>1</sup>: **протонов** (заряд протона (+1)) и **нейтронов** (с нулевым зарядом);

б). Вокруг ядра вращаются **электроны**, которые имеют заряд (-1) и в 1 870 раз легче нуклонов, а их радиус на порядок меньше радиуса ядра;

в). **Заряд ядра (Z)**, равный числу протонов в нем, определяет **число электронов** в атоме **элемента**. (А значит, его **химическую** индивидуальность, именно поэтому элементом называют вид атомов с **одинаковым** зарядом ядра [9].)

Подчеркнем, что данная модель лежит в основе **современного** определения атома, как электронейтральной частицы, состоящей из положительно заряженного ядра и движущихся в его поле отрицательно заряженных электронов (**e**).

Однако в начале XX века модель Резерфорда не получила признание, т.к. по представлениям классической механики вращающийся **e** должен выделять энергию и в итоге, притягиваясь ядром, **падать** на него.

Развивая теорию Резерфорда, Н. Бор предположил, что это не происходит, т.к. электроны движутся по строго определенным **разрешенным** замкнутым траекториям (орбитам) **без изменения** энергии, а поглощают или выделяют ее лишь **при переходе** с одной орбиты на другую (что объясняет образование атомных спектров веществ). Но и модель Бора тоже имеет недостатки:

1. Теория внутренне **противоречива**, т.к. базируется, с одной стороны, на законах классической механики<sup>2</sup>, а с другой – квантовой. Поэтому она не может описать, например, **механизм** перехода электрона с одной орбиты на другую;
2. Позволяет рассчитать энергию **e** лишь для **одноэлектронных** частиц, в частности, для атома водорода;
3. Не объясняет **всех деталей** атомных спектров, например, различную интенсивность линий даже в случае наиболее простого элемента – H.

<sup>1</sup> От лат. «nucleus», что означает «ядро».

<sup>2</sup> Бор считал электрон материальной частицей, а его движение – механическим перемещением.

**Современной атомной моделью** является **квантово-химическое** описание состояний электронов в атоме, которое основано на следующих положениях:

**I. Квантование энергии излучения**<sup>1</sup>. Причина квантования – наличие **строго определенных** состояний **e** в атоме. Разность энергий этих состояний равна кванту энергии  $E$  (излучаемой или поглощаемой при переходе электрона из одного состояния в другое), которая рассчитывается по формуле Планка:  $E = h\nu$ , где  $\nu = c/\lambda$  ( $\nu$  и  $\lambda$  – частота излучения и длина волны, соответственно,  $c$  – скорость света, равная  $3 \cdot 10^8$  м/с), а  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с).

**II. Принцип неопределенности Гейзенберга.** (Установлен в 1927 г.) Его суть: при малых значениях массы частицы ( $m$ ) нельзя одновременно с достаточной точностью определить и ее скорость ( $\nu$ ), и ее координату ( $x$ ), т.к.

$$\Delta x \Delta \nu = h/(2\pi m) \quad (\text{где } \Delta - \text{погрешность определения}).$$

В частности, для **e** ( $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  кг):  $h/(2\pi m) \approx 10^{-4}$  и при  $\Delta x = 0,001$  нм или  $10^{-12}$  м (это точность определения радиуса атома) получим  $\Delta \nu = 10^8$  м/с; хотя  $\nu$  электрона в атоме порядка  $10^6 - 10^7$  м/с, т.е. меньше, чем погрешность  $\Delta \nu$ . Поэтому в квантовой химии не определяют траекторию движения **e**, а лишь **рассчитывают вероятность** его нахождения в той или иной точке пространства вокруг ядра, т.е. используют вероятностный (статистический) метод описания.

**III. Двойственная природа электрона.** Хотя **e** имеет заряд и ненулевую массу покоя, т.е. проявляет свойства **корпускулы** (материальной частицы), но обладает и явно выраженными **волновыми** свойствами. Его длина волны может быть рассчитана по уравнению Луи де Бройля (получено им в 1924 г.):

$\lambda = h/m\nu$  (это уравнение легко выводится из формулы Планка и соотношения Эйнштейна:  $E = mc^2$ , если вместо  $c$  подставить  $\nu$ ).

Чтобы отразить **волновой** характер движения **e** в атоме, Шредингер в 1926 г. предложил для описания его состояния использовать **уравнение сферической стоячей волны**, которое отражает периодические изменения трехмерном волновой функции **e** в пространстве атома. Уравнение Шредингера<sup>2</sup> связывает волновые свойства электрона ( $\Psi$ ) и его энергию ( $E$ ), поэтому кратко может быть записано следующим образом:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона, который, в частности, показывает, что состояние **e** в атоме описывается дифференциальным уравнением (производными  $\Psi$  2-го порядка по всем осям координат).

Решить уравнение Шредингера, значит, определить волновую функцию  $\Psi$  в **явном** виде и рассчитать **энергию** электрона в одном из разрешенных состояний. Результатом решения являются, в частности, значения **трех** параметров, т.н. **квантовых чисел**: главного, орбитального и магнитного (см. раздел 3.1.2). Причем условия решения уравнения Шредингера (вытекающие из условий существования **e** в атоме) определяют **целочисленность** значений указанных параметров.

Волновая функция  $\Psi$ , заданная тремя квантовыми числами, является **атомной орбиталью** (АО). Ею называют также часть пространства вокруг ядра, в котором с 90%-ной вероятностью можно обнаружить электрон.

**Вероятность** нахождения **e** в том или ином **элементарном** объеме пространства является **электронной плотностью** данного объема и равна  $\Psi^2 dV$ . Здесь  $dV$  – это объем, заключенный между двумя сферами, имеющими общий центр (в котором находится ядро атома), причем радиусы сфер ( $R_1$  и  $R_2$ ) различаются меж-

<sup>1</sup> Квантовая теория предложена М. Планком в 1900 г.

<sup>2</sup> Это уравнение является для микромира тем же, что и закон Ньютона для макротел

ду собой на величину  $dR$ ; а  $\Psi^2$  – это **плотность вероятности** нахождения **e** в атоме на расстоянии  $(R_1+dR/2)$  от ядра [2].

Для любой АО **электронная плотность** (произведение  $\Psi^2$  на  $dV$ ) в центре атома равна нулю (ибо  $dV = 0$ ). По мере же увеличения расстояния от ядра  $\Psi^2 dV$  растет от нуля до **максимального** своего значения (из-за роста  $dV$ ), а затем снижается (как результат уменьшения  $\Psi^2$ ), асимптотически приближаясь снова к нулю.

Причем расстояние от центра атома до **максимума** электронной плотности орбитали считается ее радиусом, а радиус **внешней** АО (содержащей хотя бы 1 **e**) является **орбитальным радиусом** атома, т.е. атомным радиусом (обозначается **r**).

Используют также понятие «эффективный радиус атома». Его рассчитывают, исходя из межъядерного расстояния в молекуле или кристалле вещества. Величина эффективного радиуса (ковалентного, металлического и т.п.), в отличие от орбитального зависит от природы и структуры конкретного соединения данного Э.

### 3.1.2. ХАРАКТЕРИСТИКА КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ

**Главное** квантовое число (обозначается –  $n$ ) равно **номеру** уровня в атоме, принимает значения 1, 2, 3, ... или соответствующие буквенные обозначения K, L, M, ... и определяет **энергию** электронных уровней при **данном** заряде ядра [9].

**Орбитальное** квантовое число ( $l$ ) характеризует момент количества движения **e** на АО. Длина вектора этого момента, т.е. величина  $l$  определяет **форму** орбитали и принимает значения от 0 до  $(n-1)$ . Или буквенные обозначения: **s** при  $l=0$  (**сферическая** АО); **p** при  $l=1$  (**гантелеобразная**); **d** при  $l=2$  (большинство d-АО – **четырёхлепестковые**<sup>1</sup>); **f** при  $l=3$  (форма – вплоть до восьмилепестковой) [2].

Таким образом, чем больше величина  $l$ , тем сложнее конфигурация АО и потому выше ее **энергия** (в **неодноэлектронных** атомах). На диаграммах в вопросе №9 каждая АО изображена **черточкой**: чем она ниже, тем меньше энергия АО.

Отметим, что орбитали данного уровня с **одинаковым** значением  $l$  составляют **подуровни**, причем их количество на данном уровне определяется квантовым числом **n**. Так, первый уровень содержит только один подуровень: 1s-, а четвертый – четыре подуровня: 4s-, 4p-, 4d- и 4f-. (Цифра перед буквой равна значению  $n$ .)

**Магнитное** квантовое число ( $m_l$ ) характеризует пространственную **направленность** каждой АО, поскольку является **целочисленной** проекцией вектора  $l$  на ось  $z$ . (Эта ось отражает направление **внешнего магнитного поля** (ВМП).)

Как следствие, **количество значений**  $m_l$  (от  $-l$  до  $+l$ , включая 0) равно **числу орбиталей** на данном подуровне. Так, любой s-подуровень ( $m_l=0$ ) содержит лишь одну АО; p-подуровень (значения  $m_l: -1, 0, +1$ ) – три орбитали; d-подуровень (значения  $m_l: -2, -1, 0, +1, +2$ ) – пять АО: две **осевых** орбитали ( $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  – максимумы их электронной плотности находятся на **осях**, указанных в индексации) и три межосевых ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ); а f-подуровень – 7 АО.

При наличии ВМП значение  $m_l$  характеризует также **энергию e**, поскольку в магнитном поле орбитали даже одного подуровня, но с разным значением  $m_l$ , а, следовательно, с неодинаковой **направленностью** относительно ВМП, имеют разную  $E$ . И чем положительнее значение  $m_l$  (а, значит, в большей степени совпадают направления ВМП и вектора  $l$  орбитали), тем ниже энергия АО.

<sup>1</sup> Лишь одна орбиталь ( $d_{z^2}$ ) – это гантель по оси  $z$  с «воротничком» в плоскости  $x-y$  [2]. Четырёхлепестковую АО можно представить как две гантели под углом  $90^\circ$ , имеющие общий центр [2].

Энергетическое состояние электрона в атоме определяется также **четвертым** квантовым числом – **проекцией** на ось z собственного момента количества движения **e**. Этот момент называют **спином**, обозначают буквой *s*, а его величина равна  $1/2$ . И, значит, проекция *s* (на ось z), т.н. **спиновое** число ( $m_s$ ) может иметь лишь два значения (отличающиеся на 1):  $+1/2$ , если направления вектора спина и ВМП **совпадают**, и  $-1/2$ , если направления **противоположны**. (Первое состояние **e** энергетически выгоднее, чем второе.) В вопросе №9 векторы  $m_s$  электронов изображены стрелками, направленными вверх, когда  $m_s = +1/2$  и вниз, если  $m_s = -1/2$ .

### 3.1.3. ПОРЯДОК ЗАПОЛНЕНИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОНАМИ

По мере роста заряда ядра и, значит, увеличения числа **e** в атоме заполнение АО электронами происходит, во-первых, по **принципу Паули** (на одной орбитали может быть **не более двух e**, причем обязательно с разными значениями  $m_s$  (см. диаграмму (1) в вопросе №9)), а во-вторых, **в порядке возрастания энергии** АО.

Оценивают E орбитали по **правилу Клечковского**: энергия АО в атоме тем **ниже**, чем **меньше** для нее сумма  $n+l$ . Например, после заполнения электронами 3p-подуровня следующий **e** «садится» на 4s-орбиталь ( $n+l=4+0=4$ ), а не на 3d- ( $3+2=5$ ). Если же суммы  $n+l$  равны, то более низкой по энергии является АО с меньшим значением *n*. Так, 3d-орбиталь ( $n+l=5$ ) заполняется перед 4p- ( $4+1=5$ ).

Однако есть исключения из правила Клечковского: при переходе к лантану (а также к актинию) **один e** «садиться» на  $(n-1)d$ -АО **прежде**, чем начинает заполняться  $(n-2)f$ -подуровень. Как следствие, La и Ac относят к d-элементам<sup>1</sup>, в отличие от **следующих** за ними т.н. лантаноидов и актиноидов, являющихся f-Э.

При заполнении АО электронами выполняется **правило Гунда**: на орбиталях, равных по энергии (т.е. **вырожденных**), **e** вначале располагаются **по одному**. Это энергетически выгодно, ибо при таком расположении, во-первых, меньше межэлектронное отталкивание, а во-вторых, для большего числа **e**:  $m_s = +1/2$ .

Отметим, что у атомов d-элементов VIБ и IB подгрупп (из-за стремления к **симметричным**<sup>2</sup>, а потому и устойчивым конфигурациям  $d^5$  и  $d^{10}$  соответственно) происходит «провал» одного **e** с ns-орбитали на  $(n-1)d$ -подуровень [8]. Как следствие, например, для меди, серебра и золота достаточно стабильна ст.ок. (+1).

Подчеркнем, что описанный порядок заполнения АО определяет **периодическое** изменение свойств Э (и их соединений), т.е. **строение** таблицы Менделеева.

### 3.1.4. ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДАХ И ПОДГРУППАХ.

Основными характеристиками атома Э (кроме заряда его ядра и атомного радиуса) являются **потенциал ионизации** (I), **энергия сродства к электрону** (F), а также **электроотрицательность** (ЭО), которая отражает способность элемента перетягивать на себя электронную плотность при образовании ХС.

<sup>1</sup> Именно от того, на **какую** орбиталь садится электрон при переходе в таблице Менделеева от предыдущего элемента к данному, различают: s-, p-, d- и f-элементы.

<sup>2</sup> Стремление атомов к симметричной конфигурации объясняется тем, что **сферическое** поле положительно заряженного ядра создает условия для **симметричного** (шарового) распределения электронной плотности в атоме. Поэтому-то s-орбитали имеют **сферическую** форму и, как следствие, они (через проявление межэлектронного отталкивания) «диктуют» («помогая» ядру) **аналогичное** распределение электронной плотности на других подуровнях. А поскольку **совокупность** всех орбиталей **каждого** подуровня близка к **шаровой** симметрии, то **стремление к ней** и обеспечивает «провал» s-электрона, а также является еще одной причиной выполнения правила Гунда.

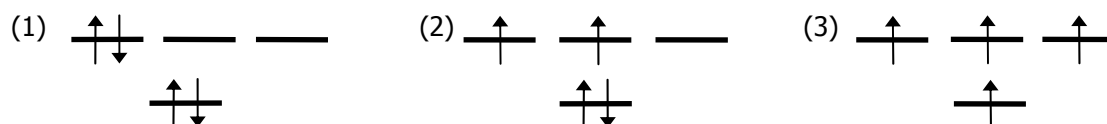


Потенциал ионизации – это энергия, которая необходима **для отрыва** наименее прочно связанного **e** от нейтрального атома<sup>1</sup>. Напротив, **E**, **выделяющаяся**, когда к атому **присоединяется e**, является энергией сродства к электрону. А сумму **I** и **F** называют электроотрицательностью:  $\text{ЭО} = \frac{I + F}{2}$  – это формула Малликена. Она позволяет рассчитать **абсолютное** значение ЭО, т.е. в единицах энергии. Полинг же создал шкалу **относительных** величин электроотрицательности элементов, приняв ЭО лития равной единице, а ЭО фтора – четырем (т.о. электроотрицательность каждого Э второго периода отличается от Э «соседей» примерно на 0,5).

Рассмотрим, как и почему изменяются указанные характеристики элементов в периодах и подгруппах таблицы Менделеева. Атомный радиус Э в периодах слева направо **уменьшается** (из-за повышения заряда ядра), а в подгруппах сверху вниз, в основном, **растет** (как результат увеличения числа электронных уровней). Значения **I**, **F** и ЭО в периодах, как правило, **повышаются** (из-за роста **Z** и уменьшения **r**), а в подгруппах (главных) **снижаются** (из-за увеличения радиуса и все большего **экранирования ядра невалентными электронными уровнями** (ЭЯНЭУ)).

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. На основании каких опытных данных шло развитие учения о строении атома?
2. Уравнение Шредингера; на основании чего оно получено? Что значит его решить? Физический смысл  $\Psi$  и  $\Psi^2$ . Значения квантовых чисел.
3. Электронная плотность и орбиталь. В чем сходство и различие между понятиями «орбита» в теории Бора и «орбиталь» в квантовой механике?
4. Какие квантовые числа определяют: а) энергию **e** в одноэлектронной системе? в неоднэлектронной? в присутствии ВМП? в его отсутствии? б) количество АО на уровне и подуровне? в) форму АО и ее направленность относительно ВМП?
5. Каков порядок заполнения подуровней электронами? Принцип Паули. Причины выполнения правила Гунда. Правило Клечковского и исключения из него.
6. Как связать формулу расчета энергии **e** в атоме:  $E_e = -13,6 / n^2$  (эВ) с тем, что вначале заполняются электронами уровни с **минимальной** энергией?
7. Почему спектр поглощения **линейчат**, хотя возбужденный атом, переходя (через  $10^{-8} - 10^{-10}$  с) в нормальное состояние, **возвращает** поглощенный квант **E**?
8. Могут ли различные электронные конфигурации относиться к одному элементу?
9. Расположите данные диаграммы в ряд роста суммарной энергии электронов:



10. Орбитальный и эффективный радиусы атома. Как они изменяются при переходе от VIIA группы к VIIIA? Одинаков ли радиус 1s-орбитали разных элементов?
11. Как (и почему?) соотносятся **r** атома и его иона?
12. Почему значения электроотрицательности элемента по Полингу и Малликену резко различаются? Какова их размерность?
13. Чем объясняется, что Cs (а не Fr) – наименее электроотрицательный Э?
14. Как и почему изменяется ЭО элемента с ростом степени его окисления?

<sup>1</sup> Это определение первого потенциала ионизации атома; второй потенциал – это энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от иона, имеющего заряд (+1); и т.д.

<sup>2</sup> Если же присоединение **e** к атому идет с **затратой** энергии, то величина **F** имеет знак **минус**.

15. Объясните немонотонность изменения  $I$  для элементов II периода

|          |      |      |      |       |       |       |       |       |
|----------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Э        | Li   | Be   | B    | C     | N     | O     | F     | Ne    |
| $I$ , эВ | 5,39 | 9,32 | 8,31 | 11,26 | 14,53 | 13,61 | 17,42 | 21,56 |

### 3.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Учение о химической связи – центральная проблема современной химии.

Н.С. Ахметов

#### 3.2.1 ПАРАМЕТРЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

**Химическая связь** – центральная тема химии, т.к. сущность химических процессов – разрыв или ослабление прежних **ХС** и формирование **новых**.

**Образование** химических связей – это **взаимодействие** атомов (как результат электростатических сил притяжения и отталкивания их электронов и ядер), которое приводит к **снижению энергии** данной системы по сравнению с  $E$  изолированных атомов (более, чем на 30 кДж на моль связей – см. раздел 1.1.1). Причем энергия, выделяющаяся при формировании ХС, и есть энергия этой связи ( $E$ ). Численно она равна энергии, которую нужно затратить на разрыв данной ХС, поэтому  $E$  – главная характеристика, ибо является **мерой прочности** ХС. Другие ее параметры: **длина, полярность и поляризуемость**.

Длина связи – это **среднее** расстояние<sup>1</sup> между ядрами атомов, образующих ХС. Из сопоставления величины  $r$  атома Н (0,053 нм) и длины связи в молекуле  $H_2$  (0,074 нм) видно, что при формировании ХС (Н–Н) орбитали атомов Н **частично перекрываются**. (То же наблюдается при формировании других соединений.)

Область перекрывания АО – это место **повышенной электронной плотности**, ибо в данной области большую часть времени находятся **связывающие  $e$**  (т.е. электроны, осуществляющие ХС атомов). Так что химическую связь можно представить как **стягивание** ядер **повышенной** электронной плотностью в области перекрывания АО. И очевидно, чем **больше заряды ядер** и чем меньше атомные радиусы<sup>2</sup> (т.е. **короче** связь), тем прочнее должна быть ХС.

Прочность связи зависит и от ее **полярности**, т.е. степени смещения связывающих электронов к одному из ядер; а это смещение тем значительнее, чем **больше разность ЭО** элементов, образующих ХС. При прочих равных параметрах, чем больше полярность связи, тем больше ее энергия и, следовательно, меньше длина.

Полярность ХС **количественно** характеризуют дипольным моментом ( $\mu$ ), который можно рассчитать (в дебаях (D)) по формуле:  $\mu = 48\delta \cdot l$ .

Здесь число 48 получено расчетом:  $\frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-9}}{3,33 \cdot 10^{-30}}$ , где  $1,6 \cdot 10^{-19}$  – заряд электрона

в кулонах (Кл), т.е. в единицах количества электричества;  $10^{-9}$  – множитель перехода от метров к нм;  $3,33 \cdot 10^{-30}$  – значение одного дебая в кулонометрах (Кл · м).

Множитель  $l$  (в формуле расчета  $\mu$ ) – это длина связи (в нм); а величина  $\delta$  – **эфф-фективный** (реальный) **заряд** на атоме, участвующем в образовании ХС. Он выражается в **относительных** единицах, а именно **по отношению** к заряду электрона,

<sup>1</sup> Из-за колебаний атомов в веществе длина связи все время меняется, становясь то длиннее, то короче, но усредненное ее значение остается практически постоянным (при данной  $T$ ).

<sup>2</sup> Чем меньше  $r$ , тем, во-первых, выше электронная плотность АО, и особенно в области их перекрывания, а во-вторых, меньше расстояния от максимума электронной плотности перекрывания до ядер.

являющегося единичным [9]. Например, в LiF:  $\delta_{\text{Li}} = +0,84$  и  $\delta_{\text{F}} = -0,84$ , а в HF:  $\delta_{\text{H}} = +0,43$ ,  $\delta_{\text{F}} = -0,43$ <sup>1</sup>. Поскольку значения  $\mu$  в данных частицах равны соответственно 0,156 нм и 0,092 нм, то получим  $\mu(\text{LiF}) = 6,30 \text{ D}$ , а  $\mu(\text{HF}) = 1,90 \text{ D}$ . Очевидно, чем больше величина дипольного момента, тем выше полярность ХС.

Поляризуемость связи – это ее способность становиться **более полярной** под действием **внешнего** электростатического поля, в частности, под влиянием такого сильного поляризатора, как вода. Так, ХС в молекулах HCl ( $\mu = 0,96 \text{ D}$ ) поляризуются **диполями** H<sub>2</sub>O столь сильно, что HCl **полностью** распадается на ионы. В то же время частицы HF, несмотря на бóльшую полярность связи (см. выше), в воде распадаются на ионы лишь частично вследствие гораздо большей **жесткости** ХС (т.е. слабой ее поляризуемости из-за малого радиуса фтора).

С другой стороны, и внутри молекул (или в кристаллах), например, **катионы** могут поляризовать ХС в сложном анионе. И чем больше ЭО элемента, тем сильнее поляризующее действие катиона этого Э на анион. В частности водород имеет гораздо бóльшую ЭО (2,1), чем любой металл (ЭО ниже 1,8). Поэтому H<sup>+</sup> (в кислотах) в значительно **бóльшей** степени, чем M<sup>n+</sup> (в соответствующих солях), оттягивает электронную плотность от аниона и, как следствие, резко ослабляет ХС в нем. Более значительное **поляризующее действие** катионов водорода по сравнению с катионами металлов является одной из причин того, что термическая устойчивость кислородосодержащих **кислот** значительно **ниже**, чем их **солей**..

### 3.2.2. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И ИХ СВОЙСТВА

Значение валентности соответствует числу **ковалентных** связей, которые образует атом.  
Н.С. Ахметов

В зависимости от характера распределения связывающих электронов относительно ядер различают 3 типа ХС: ковалентный, ионный и металлический.

В случае **ионных** связей (т.е. образованных электростатическим притяжением между катионами и анионами) связывающие электроны **значительно** смещены от одних атомов к другим (вследствие чего и получают указанные ионы).

Напротив, смещения **е** нет для **чисто ковалентной** ХС, т.е. **связывающие электроны** полностью **обобществлены** данными **двумя** атомами. Иначе говоря, **е** находятся в их равноценном **общем** пользовании [9].

Третий тип ХС – металлический – образуется в результате **обобществления** связывающих **е** **всеми** атомами кристалла, т.е. наблюдается **делокализация** электронов. Как следствие, соединения с металлической связью (в отличие от веществ с ионной и ковалентной ХС) обладают электропроводностью и пластичностью [11].

Отметим, что, если **чисто** ковалентная связь осуществима практически (например, в решетке алмаза, в молекуле водорода и т.п.), то ионная связь в чистом виде не встречается, а смешана с ковалентной. Это объясняется тем, что **потенциал ионизации** атома даже **наименее** электроотрицательного элемента – цезия больше, чем **средство к е** у **наиболее** электроотрицательного Э – фтора.

Как следствие, во фториде цезия не происходит **полной** передачи электронов от Cs к F, а лишь на 93% (см. значения  $\delta$  в сноске раздела 3.2.1). Это значит, что

<sup>1</sup> Эти величины значительно отличаются от степеней окисления (ст.ок.) атомов в данном соединении [9] (соответственно +1 и -1), т.к. ст.ок. – формальная величина, которую рассчитывают, исходя из предположения, что все сложные вещества построены из ионов (подробнее см. раздел 5.1.1). Однако, даже в наиболее ионном соединении – фториде цезия, эффективные заряды на атомах равны не +1 и -1, а +0,93 и -0,93 соответственно.

7% времени связывающие электроны находятся в **общем** пользовании атомов данных элементов, т.е. ХС на 7% ковалентная.

Условились считать связь ионной, если она ковалентна менее, чем на 50%. Очевидно, чем **больше** ионность ХС, тем выше эффективные заряды на атомах и поэтому **ниже** (при прочих равных) **устойчивость** связи к действию полярных молекул воды, вызывающему **гетеролитический** разрыв ХС (т.е. распад на ионы).

Практически не наблюдается и чисто металлической ХС, т.к. электроны (из-за электростатического притяжения ядрами) **чаще**, чем в других местах решетки М, находятся в области **осей** связей<sup>1</sup>, а это образ ковалентной ХС. Причем, чем больше заряд ядра и меньше радиусы атомов, тем ковалентнее связи, и тем более прочен металл. И в частности, выше его температура плавления (т.пл.).

Высокие т.пл., а также большую прочность имеют и вещества с ионными ХС, как следствие сильного электростатического взаимодействия между катионами и анионами решетки. Тем более что ионные связи, как и металлические, в силу их **ненаправленности** и **ненасыщаемости** формируют **координационные** структуры (раздел 1.1.2), а значит, наиболее прочные. Ибо в них у каждой частицы, находящейся в узлах решетки, сравнительно **большое количество** «соседей», с которыми она соединена **с помощью ХС**, т.е. **высокое** координационное число (к.ч.). В металлах (Na, Au и др.) и солях (NaCl, MgSO<sub>4</sub> и т.п.) к.ч. = 6 и более.

Напротив, ковалентные связи, в отличие от ионных и металлических, **направлены** и **насыщаемы**, поэтому образуют координационные решетки с **низким** (сравнительно) значением к.ч., например, 4 в случае алмаза.

Кроме того, именно соединения с ковалентной ХС отличаются большим **разнообразием структур** (раздел 1.1.2). Помимо координационных они могут иметь также **молекулярную** решетку (H<sub>2</sub>), **волокнистую** (карбин) и **слоистую** (графит).

Ковалентные ХС с **высокой** энергией (как, например, в анионе соли Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) обладают **устойчивостью** как к **гетеролитическому** разрыву (сульфат-анионы в воде не диссоциируют!), так и к **гомолитическому** (распад на нейтральные частицы); в частности, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> разлагается (на Na<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>) лишь при 1430<sup>0</sup>С. Однако ковалентная связь с **низкой** E (как, например, в молекуле HI) неустойчива и к гомолитическому разрыву (при нагревании идет реакция: HI → H<sub>2</sub> + I<sub>2</sub>), и к гетеролитическому (в водном растворе HI является очень сильной кислотой).

### 3.2.3. ТИПЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Силы межмолекулярного притяжения пластин убывают с ростом расстояния менее резко ( $1/r^3$ ), чем силы притяжения отдельных молекул ( $1/r^7$ ), что объясняется коллективностью взаимодействия одновременно многих молекул, составляющих конденсированные тела.

Н.В. Чураев

Межмолекулярные связи (ММС) подразделяются на ориентационные (силы Кеезома), индукционные (силы Дебая) и дисперсионные (силы Лондона).

**Ориентационные** (или диполь-дипольные) взаимодействия осуществляют между собой **полярные** частицы (диполи), например, молекулы HCl. Особое место среди ориентационных взаимодействий занимают H-связи (см. раздел 1.1.1).

<sup>1</sup> Ось связи – это отрезок, соединяющий ядра двух атомов.

**Индукционные** силы проявляются, когда **полярные** частицы (т.е. постоянные диполи) **индуцируют**, т.е. наводят диполи на **неполярные** частицы, как, например, молекулы воды на молекулы  $\text{Cl}_2$  в хлорной воде.

**Дисперсионные**<sup>1</sup> взаимодействия (ДВ) осуществляются между частицами благодаря **резонансному** (согласованному) возникновению **мгновенных диполей**, которые образуются в результате флуктуаций (смещений) электронной плотности относительно ядер. Поэтому ДВ имеют место при взаимодействии **любых** частиц. Однако, между **неполярными** молекулами возможны только ДВ [11].

Очевидно, дисперсионные связи будут тем **прочнее**, чем **слабее** удерживаются внешние электроны в атомах, т.к. тогда происходят **более значительные смещения** электронной плотности внешних орбиталей относительно ядер и, следовательно, **больше** получается величина мгновенных диполей.

Подчеркнем, что энергия межмолекулярных связей (независимо от их типа) тем выше, чем **многоатомнее** частицы, т.к. при этом не только растет масса частиц, но и увеличивается число контактов, посредством которых осуществляются ММС.

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Определение химической связи, какие параметры ее характеризуют?
2. Как меняется энергия системы при сближении двух атомов, имеющих неспаренные электроны с параллельными спинами? с антипараллельными [2] спинами?
3. Основная причина образования ХС. Почему не стремление атомов к спариванию электронов? Что доказывает факт перекрывания АО элементов, образующих ХС.
4. Что такое длина ХС? Одинакова ли длина и прочность связи O – H в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ , когда вода находится в разных агрегатных состояниях? Почему?
5. Масса кристалла поваренной соли, представляющего собой куб с длиной ребра 2,4 см, равна 29,2506 г; оцените длину связи Na – Cl.
6. В случае какого вещества больше устойчивость к гомолитическому разрыву (к гетеролитическому разрыву):  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{F}_2$ ? HCl или HBr? Почему?
7. Почему в оксидах и фторидах металлов, если они находятся в высокой ст.ок., ХС не ионные?
8. Покажите на конкретных примерах взаимосвязь и различие понятий: полярность и поляризуемость связи, эффективный заряд и степень окисления.
9. Как меняется поляризуемость и поляризующее действие частиц при переходе: а) от  $\text{Be}^{2+}$  к  $\text{Ba}^{2+}$ , б) от  $\text{F}^-$  к  $\text{O}^{2-}$ ?
10. Почему различна термическая устойчивость карбоната кальция (он стабилен лишь ниже  $817^\circ\text{C}$ ) и карбоната натрия (при  $894^\circ\text{C}$  плавится без разложения)?
11. Что общего и в чем различие между разными типами ХС? А также между ковалентной и водородной? водородной и ММС? ММС и ионной связью?
12. Типы кристаллических решеток. Как объяснить хрупкость веществ с ковалентной и ионной решеткой и, напротив, пластичность – с металлической?
13. Чем определяется прочность ориентационных, индукционных и дисперсионных связей? Почему в энергию взаимодействий между молекулами воды больше вклад ориентационных сил, а в случае хлорида водорода – дисперсионных? Можно ли идеальный газ использовать как рабочее вещество холодильника?
14. Почему растворимость  $\text{CO}_2$  в воде в 15 раз выше, чем  $\text{O}_2$  (при одинаковых парциальных давлениях), хотя молекулы **обоих** газов неполярны?

<sup>1</sup> От латинского «dispersio» – «рассеивание», т.е. «отклонение от среднего».

15. Объясните разницу в значениях температур кипения следующих веществ:

| Вещество   | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | O <sub>3</sub> | F <sub>2</sub> | Cl <sub>2</sub> | S   |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----|
| Т.кип., °С | -196           | -183           | -112           | -188           | -34             | 445 |

16. Какие типы связей имеют место в кристаллической решетке графита? Не? CH<sub>4</sub>? SiO<sub>2</sub>? Cr? H<sub>2</sub>? BeCl<sub>2</sub>? CaCl<sub>2</sub>? H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>? Как это сказывается на их свойствах?

### 3.3. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Валентность атома остается ключевой концепцией в теории неорганической химии.

Журнал «Химия и жизнь», 2002

Метод валентных связей (МВС) использует понятие **двухэлектронной двухцентровой**<sup>1</sup> ХС, а молекулу или фрагмент решетки вещества рассматривает как частицу, состоящую из звеньев таких связей<sup>2</sup>. **Число** двухэлектронных ХС, образованных данным атомом в данном соединении, исторически отождествлялось с его **валентностью** (от латинского «vales» – «имеющий силу»), отсюда название метода.

В отличие от валентности (В), **реализованной** в конкретном веществе, **максимально** возможная, т.е. **потенциальная** способность атома давать ХС, называется **потенциальной** валентностью (ПВ). Величина ПВ атома данного элемента равна числу его **валентных** орбиталей. Для s- и p-Э к валентным относятся все АО **внешнего** электронного уровня, а в случае d-элементов – еще и d-орбитали **предвнешнего** уровня. (Для f-Э, кроме того, и f-АО **предпредвнешнего** уровня.)

Двухэлектронная двухцентровая связь образуется, когда **перекрываются** две валентные орбитали (разных атомов), содержащие **суммарно** два электрона; при этом в зависимости от способа перекрывания АО различают  $\sigma$ -,  $\pi$ - [12] и  $\delta$ - связи.

Подчеркнем, что в случае  $\sigma$ -ХС **максимум** электронной плотности перекрывания АО находится **на оси связи**. В  $\sigma$ -перекрывании могут участвовать орбитали любого вида (например, возможны  $\sigma_{s-p}$ ,  $\sigma_{p-p}$ ,  $\sigma_{s-d}$ <sup>3</sup> и др.). Причем степень перекрывания АО увеличивается в ряду:  $\sigma_{s-s} < \sigma_{s-p} < \sigma_{p-p}$  (почему?). Отметим, что по теории МВС два атома могут между собой образовать только **одну**  $\sigma$ -связь.

В случае  $\pi$ - **перекрывания** АО максимумы электронной плотности находятся **в двух** областях – **выше** и **ниже** оси связи. Возможно также  $\pi$ -перекрывание в других двух областях: **перед** осью связи и **за** нею. В формировании  $\pi$ -связи могут участвовать все АО, кроме s-орбитали (из-за ее сферической формы), причем степень перекрывания растет в ряду:  $\pi_{p-p} < \pi_{p-d} < \pi_{d-d}$  (почему?).

$\delta$ -**Связь** похожа на двойное  $\pi_{p-p}$ -перекрывание, т.е. максимумы электронной плотности лежат вне оси ХС **в четырех** областях пространства [2]. Как следствие,  $\delta$ -перекрывание не могут дать s- и p-АО, а из d-АО – лишь **четырёхлепестковые**.

При образовании  $\sigma$ -связи перекрывание орбиталей **максимальное**, т.е. наиболее энергетически выгодное, поэтому данная ХС формируется в первую очередь. Если между двумя ядрами – только  $\sigma$ -перекрывание АО, то **кратность** связи (к.с.) считается равной 1. В этом случае ХС называется **ординарной** (простой).

Если  $\sigma$ -связь дополняется **одним**  $\pi$ -перекрыванием, то ХС является **двойной** (к.с.= 2); а если **двумя**  $\pi$ -перекрываниями, то – **тройной** (к.с.= 3).

<sup>1</sup> Это связь **двух** ядер (т.е. двух центров) осуществляемая с помощью **двух е**.

<sup>2</sup> Чем более **симметрична** многоатомная молекула, тем в большей степени **делокализованы** в ней ХС, и значит, тем менее она соответствует **данной** модели.

<sup>3</sup> В индексации указаны **перекрывающиеся** орбитали.

Если имеет место еще и  $\delta$ -перекрывание, то связь **четверная** (к.с.= 4). Такая кратность – в веществе  $\text{Re}_2\text{Cl}_8$ , в котором два атома рения образуют между собой, кроме  $\sigma$ -связи (по оси  $x$ ) и двух  $\pi$ - (межосевыми орбиталями  $d_{xy}$  и  $d_{xz}$ ), еще и одно  $\delta$ - перекрывание (межосевыми  $d_{yz}$ -АО). Возможна и пятерная ХС, например, в металлоорганических соединениях хрома между атомами Cr; предполагается реализация и шестерной связи в подобных веществах.

Очевидно, чем больше кратность связи, тем выше ее энергия и меньше длина.

Подчеркнем, что, как правило, именно **сумма кратностей** связей, сформированных атомом элемента в данном соединении, примерно<sup>1</sup> равна значению **реализованной** валентности Э, т.е. величине его В. Причем В нельзя отождествлять ни со степенью окисления (ст.ок.) элемента, ни с числом образованных им ХС<sup>2</sup> (ЧХС), ни с его координационным числом (к.ч.), что видно из сравнения данных таблицы 1.

Отметим, что в сульфат-анионе соли (в отличие от молекулы серной кислоты) два двухэлектронных  $\pi$ -перекрывания **равномерно** распределены между четырьмя связями  $\text{S}=\text{O}$ <sup>3</sup>. Поэтому каждое из четырех полученных таким образом  $\pi$ -перекрываний оказывается **одноэлектронным**. Это соответствует кратности 0,5 (что в графической формуле обозначается пунктиром). Аналогично в молекуле  $\text{B}_2\text{H}_6$   $\sigma$ -связь бора с мостиковыми атомами Н тоже имеет кратность 0,5 (см. раздел 3.4.2).

**Таблица 1.** Характеристики атомов элементов, находящихся в составе частиц. (Цифры даны в порядке, соответствующем расположению Э в формуле частицы.)

| Частица                             | ПВ   | В      | ст.ок. | ЧХС      | к.ч.     |
|-------------------------------------|------|--------|--------|----------|----------|
| $\text{N}_2$                        | 4    | 3      | 0      | 3        | 1        |
| $\text{NH}_4^+$                     | 4; 1 | 4; 1   | -3; +1 | 4; 1     | 4; 1     |
| $\text{B}_2\text{H}_6$ <sup>4</sup> | 4; 1 | 4; 1   | +3; -1 | 5; 1 и 2 | 5; 1 и 2 |
| $\text{SO}_4^{2-}$                  | 9; 4 | 6; 1,5 | +6; -2 | 8; 2     | 4; 1     |

Образование двухэлектронной двухцентральной связи (и  $\sigma$ -, и  $\pi$ -, и  $\delta$ -типа) может осуществляться или по **обменному**, или по **донорно-акцепторному механизму** (ДАМ). (При прочих равных, ХС, сформированная по первому, прочнее.)

При обменном механизме каждый атом предоставляет на образование связи по одному электрону, поэтому для реализации данного механизма атомы Э должны иметь **неспаренные е**. Их число (с позиции МВС) может быть увеличено **возбуждением** атома [9]. Донорно-акцепторный механизм формирования ХС осуществляют атомы, один из которых (**донор**) предоставляет **несвязывающую электронную пару** (НЭП), а другой (**акцептор**) – **свободную АО**.

Например, в  $\text{NH}_4^+$  атом N образовал ХС с 3 **атомами** Н по **обменному** механизму (используя р-АО), а с 4-ой частицей  $\text{H}^+$  – по **ДАМ** (за счет НЭП на **s-АО** азота и

<sup>1</sup> Более строго значение валентности – это сумма порядков связей, рассчитанных с помощью методов квантовой химии, в частности, методом молекулярных орбиталей (см. ниже).

<sup>2</sup> В данном случае имеется в виду химическая связь, как двухцентровое **двухэлектронное** образование (т.е. или одно  $\sigma$ - или одно  $\pi$ -перекрывание), в отличие от понятия ХС как **совокупности** указанных перекрываний АО данных двух атомов, когда говорят о двух- (или более) **кратной** ХС.

<sup>3</sup> Таким образом, атом серы образует четыре  $\sigma$ - и четыре  $\pi$ -перекрывания, поэтому ЧХС равно 8.

<sup>4</sup> Графическая формула диборана ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) приведена в разделе 3.4.2.

свободной орбитали  $H^+$ ). Однако все 4 связи в  $NH_4^+$  **равноценны** по энергии и по значению  $\mu$ , а все валентные углы (т.е. углы между осями связей) **одинаковы**.<sup>1</sup>

По теории МВС наблюдаемая **равноценность** ХС объясняется т.н. **гибридизацией** валентных АО **центрального атома** (ц.а.), т.е. перераспределением энергии между **неравноценными** АО (например, s- и p-орбиталями) данного атома, участвующими в  $\sigma$ -ХС, с образованием такого же числа гибридных орбиталей (ГО) [12]. Последние или полностью одинаковы по E и форме, или более сближены между собой по указанным параметрам, чем исходные атомные орбитали ц.а.

Причем **число** АО, участвующих в гибридизации, определяет ее **тип** – см. табл. 2. (Так, в  $NH_4^+$  осуществляется  $sp^3$ -гибридизация.) В свою очередь, от типа гибридизации зависит **форма** молекулы ( $NH_4^+$  – тетраэдр), а также величина валентных углов ( $109^\circ$  в  $NH_4^+$ ) и **полярность** частицы. Полярность характеризуется дипольным моментом, который равен векторной сумме дипольных моментов как ХС, так и несвязывающих электронных пар. (В катионе аммония НЭП отсутствует и поскольку  $NH_4^+$  – **правильный тетраэдр**, то  $\mu(NH_4^+) = 0$ .)

Отметим, что в гибридизации могут участвовать АО, если они:

а) **близки по энергии**, поэтому АО 1s и 2p между собой не смешиваются, в отличие от 5d и 6s. Как следствие,  $BaCl_2$  имеет угловую форму (6s5d-гибридизация), а  $MgF_2$  (с аналогичной простейшей формулой!) – линейную (2s2p-гибридизация);

б) имеют **малый радиус**. Например, для АО теллура (V период), в отличие от кислорода (II период), это условие не выполняется и потому в  $H_2O$  валентный угол равен  $104,5^\circ$ , а в  $H_2Te$  –  $90^\circ$ , т.е. АО теллура гибридизации не подвергаются;

в) близки по **направленности**, как, в частности, p-АО и **осевые** d-АО;

г) **заселены** электронами, поэтому в  $BeF_2$  –  $sp$ -гибридизация; в  $BF_3$  –  $sp^2$ -, а в молекулах:  $CH_4$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$ , –  $sp^3$ -гибридизация, хотя число ХС в последних трех частицах **разное**. Дело в том, что в молекуле  $NH_3$  одна ГО из 4-х, а в  $H_2O$  две ГО из 4-х гибридных орбиталей не участвуют в ХС, а содержат НЭП. Причем НЭП более **стереоактивны**, и значит, обладают большим **расталкивающим** действием, чем связывающие электроны. (Поскольку НЭП имеют повышенную объемность, ибо они находятся в поле действия лишь **одного** ядра.) Вот почему с ростом числа НЭП от  $[BF_4]^-$  к  $NH_3$  и затем к  $H_2O$  валентный угол уменьшается (табл. 2).

**Кратность** связи, не влияя на тип гибридизации, может тоже изменять валентный угол, поскольку, чем больше кратность ХС, тем выше ее **стереоактивность**. Так, в молекуле  $COCl_2$  кратность связи  $C=O$  выше, чем  $C-Cl$ , поэтому валентные углы (при  $sp^2$ -гибридизации) **разные**, а в частице  $CO_2$  ( $sp$ -гибридизация) углы **равны**, ибо кратности обеих связей  $C=O$  **одинаковы** (к.с.=2).

Итак, МВС позволяет наглядно представить механизм образования ХС и определить форму молекулы (или фрагмента кристаллической решетки) на основании учета пространственной направленности АО и их гибридизации.

Однако этот метод не может указать **причины** следующего: парамагнетизма кислорода, изменения энергии связей при ионизации молекул, существования таких молекулярных ионов, как, например,  $H_2^+$ ,  $He_2^+$ . А также не объясняет механизм образования ХС в металлах, в соединениях **орбитальноизбыточных** (к которым отно-

<sup>1</sup> Заряд присоединяемого  $H^+$  тоже равномерно распределен между 4-мя атомами водорода в  $NH_4^+$ .



сятся, например, бораны, в частности,  $B_2H_6$ ) и **орбитальнодефицитных** ( $XeO_3$ ,  $XeF_8$ ). Все это объясняется в рамках метода молекулярных орбиталей (ММО).

**Таблица 2.** Характеристика частиц с позиции МВС

| № п/п | Частица         | Тип гибридизации АО ц.а. | Форма                     | Валентный угол, ° | $\mu$ , D |
|-------|-----------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|-----------|
| 1     | $BeF_2$         | $sp$                     | линейная                  | 180               | 0         |
| 2     | $[BeF_3]^-$     | $sp^2$                   | треугольная               | 120               | 0         |
| 3     | $[BeF_4]^{2-}$  | $sp^3$                   | тетраэдр                  | 109               | 0         |
| 4     | $NH_3$          | $sp^3$                   | тригональная пирамида     | 107               | 1,47      |
| 5     | $H_2O$          | $sp^3$                   | угловая                   | 104,5             | 1,86      |
| 6     | $[PtCl_4]^{2-}$ | $sp^2d$                  | квадрат                   | 90                | 0         |
| 7     | $PCl_5$         | $sp^3d$                  | тригональная бипирамида   | 90 и 120          | 0         |
| 8     | $SF_6$          | $sp^3d^2$                | октаэдр                   | 90                | 0         |
| 9     | $IF_7$          | $sp^3d^3$                | пентагональная бипирамида | 90 и 72           | 0         |

#### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Рассмотрение химической связи с позиций МВС (объясните его название). Почему не сводимы одна к другой следующие характеристики элемента в соединении: ст.ок.; эффективный заряд атома; координационное число; число химических связей (перекрываний АО), образованных данным Э в данном веществе; реализованная валентность (чем она отличается от потенциальной)?
2. Какова потенциальная валентность элементов 1, 2, 3 и 4-го периодов, в каких соединениях она наиболее полно реализуется? Правильны ли выражения «двухвалентное железо», «одновалентная медь»?
3. Образование ХС в рамках МВС. Может ли молекула  $H_2$  сформироваться по ДАМ?
4. Типы перекрывания орбиталей при образовании ХС. Изобразите  $\sigma_{s-s}$ ,  $\sigma_{p-p}$ ,  $\pi_{p-p}$ ,  $\pi_{p-d}$ -связи; расположите их в ряд уменьшения эффективности перекрывания. Изобразите одним рисунком все виды перекрывания при формировании тройной ХС в молекуле азота. На чем основано применение гелия и азота в дыхательных смесях для водолазов, какой газ предпочтительнее? Почему?
5. Какие АО и почему не могут дать  $\delta$ -перекрывание? Кратность ХС.
6. Чем объяснить, что хлорид серебра малорастворим в отличие от его фторида, а в случае этих же галидов кальция наблюдается обратное?
7. Типы гибридизации АО и конфигурация молекул? Условия гибридизации. Какие p- и d-орбитали участвуют в  $sp^2d$ -гибридизации?  $sp^3d$ -?  $sp^3d^2$ -?  $sp^3d^3$ -?
8. Почему различаются значения энергии последовательного разрыва ХС в  $BeF_2$ , хотя прочность этих связей в данной молекуле одинакова?
9. Влияет ли кратность ХС в частицах на их конфигурацию? Приведи примеры. Одинаковы ли углы между связями в молекуле серной кислоты?

10. Почему при одинаковом типе гибридизации различны валентные углы в разных частицах:  $\text{CH}_4$  ( $109^\circ$ ),  $\text{NH}_3$  ( $107^\circ$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $104,5^\circ$ ),  $\text{NF}_3$  ( $102^\circ$ )?
11. Как объяснить снижение значений (в дебаях) дипольных моментов молекул в ряду:  $\text{H}_2\text{O}$  (1,86),  $\text{NH}_3$  (1,47),  $\text{NF}_3$  (0,21),  $\text{CO}$  (0,12),  $\text{CO}_2$  (0,00)? Полярны ли молекулы  $\text{PH}_3$ , если  $\text{ЭО}(\text{P}) = \text{ЭО}(\text{H})$ ?
12. Какие орбитали центрального атома участвуют в гибридизации в случае частиц:  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{SF}_4$ . Какова форма этих частиц?

### 3.4. ММО И МЕТОД ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Принцип теории молекулярных орбиталей достаточно прост: распространение квантово-механических закономерностей, установленных для атома, на ... молекулу.

Н.С. Ахметов

#### 3.4.1 ММО

Метод молекулярных орбиталей рассчитывает распределение электронной плотности в молекуле (или кристалле), рассматривая их как **совокупность** всех ядер и  $e$  и используя одноэлектронные многоцентровые волновые функции [2].

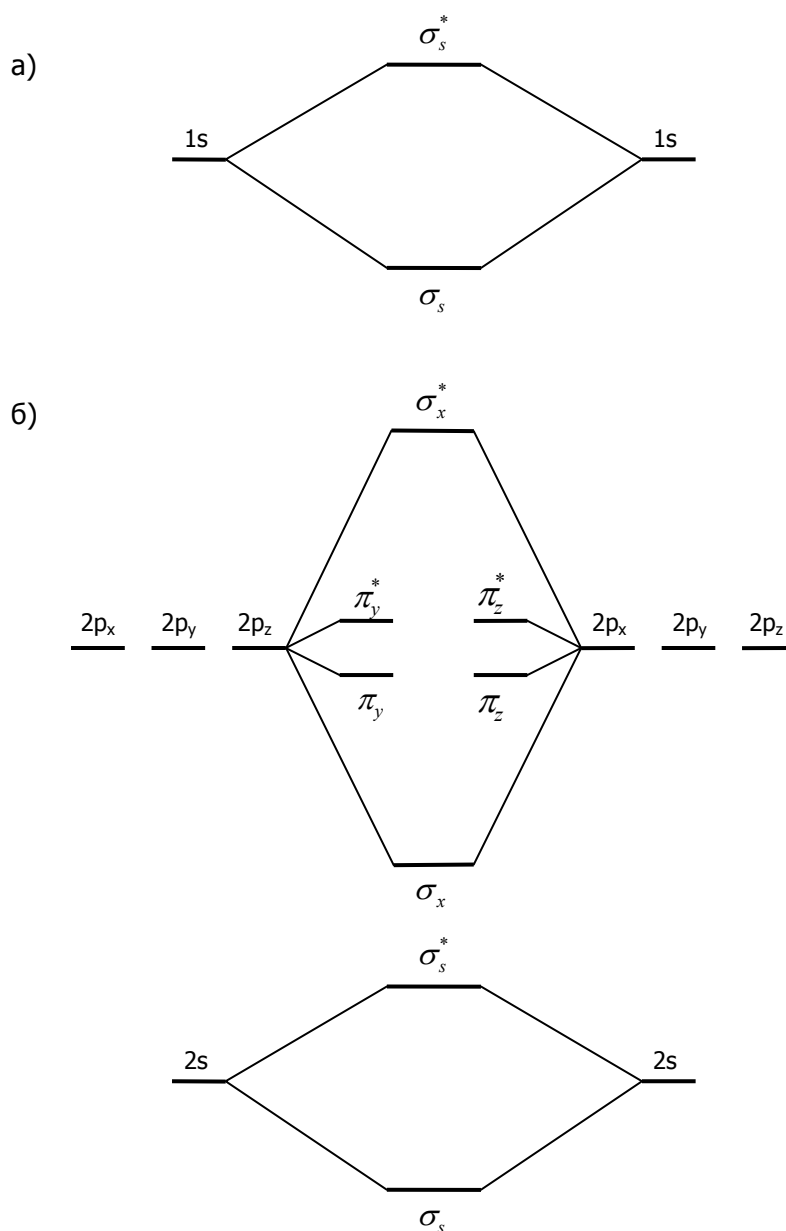
Один из приемов ММО – это ЛК АО, т.е. линейная комбинация (ЛК) атомных орбиталей, в результате чего получаем молекулярные орбитали (МО) в **количестве, равном исходному числу** АО. Поэтому двухядерные молекулы элементов **первого** периода имеют **две** МО (рис.2а), а **второго** периода – **восемь** (рис. 2б), причем каждая из указанных МО является **двухцентральной**, т.к. охватывает **два** ядра.

Линейная комбинация заключается в сложении и в вычитании **волновых** функций АО (т.е. в их интерференции). При **сложении** образуются МО с повышенной электронной плотностью **между** ядрами, которая **притягивает** ядра к себе, обеспечивая их **связь**, поэтому такие МО называют **связывающими**.

При **вычитании** получаются МО с повышенной электронной плотностью **за** ядрами. Такие МО названы антисвязывающими, т.е. **разрыхляющими**, ибо ядра своими зарядами, некомпенсированными зарядом электронов на линии связи, **отталкиваются** друг от друга. Поскольку увеличение **отталкивания** всегда **повышает** энергию системы, а возрастание **притяжения** – **понижает**, то энергия разрыхляющих МО выше, а связывающих МО ниже, чем  $E$  **исходных** АО.

Если при ЛК АО имеет место  $\sigma$ -перекрывание АО, то образуются  $\sigma$ -МО (обозначаются  $\sigma_s$ , когда линейно комбинируются s-орбитали; и  $\sigma_x$ , когда –  $p_x$ -АО). Если же происходит  $\pi$ -перекрывание ( $p_y$ - или  $p_z$ -АО), то получаем  $\pi$ -МО ( $\pi_y$  или  $\pi_z$ ). Причем разрыхляющие МО индексируются звездочкой:  $\sigma^*$  или  $\pi^*$  (рис. 2).

Поскольку  $\sigma$ -перекрывание (особенно  $\sigma_{p-p}$ ) осуществляется в большей степени, чем  $\pi$ -, то величина **расщепления** (разность энергий разрыхляющих и связывающих молекулярных орбиталей) в случае  $\sigma$ -МО (особенно  $\sigma_x$ -МО) **больше**, чем для  $\pi$ -МО (рис. 2б).



**Рис.2.** Энергетические диаграммы АО элементов и МО гомоядерных частиц, образованных Э: а) первого периода; б) второго периода. (Отметим, что для молекул элементов начала 2-го периода вплоть до  $N_2$   $\sigma_x$ -орбиталь располагается на диаграмме выше, чем  $\pi_y$  и  $\pi_z$ , из-за близости s- и p-АО по энергии.)

Молекулярные орбитали, как и АО, характеризуются набором квантовых чисел, которые определяют их энергию, форму и протяженность. Аналогично и заполнение МО электронами, как и АО, идет в порядке возрастания их энергии и в соответствии с принципом Паули и правилом Гунда. Примеры даны в табл. 3, где указаны также **магнитные** свойства (МС) веществ и **порядки** связей (ПС) в их частицах.

Магнитные свойства определяются **наличием** неспаренных электронов на МО – парамагнетизм (П), или их **отсутствием** – диамагнетизм (Д).

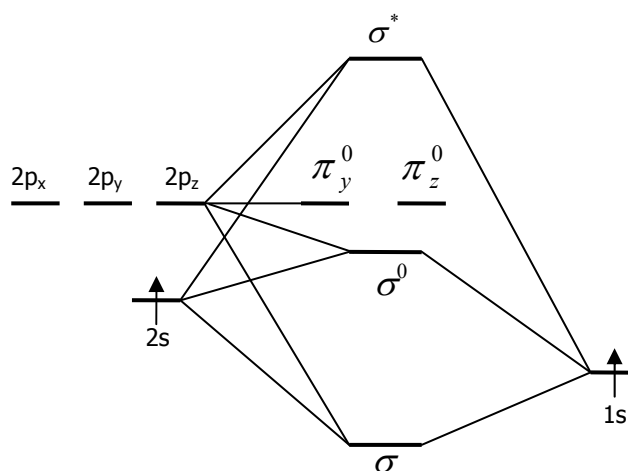
**Приблизительная** величина ПС по методу МО рассчитывается как **полуразность** числа **e** на связывающих и на разрыхляющих МО, отнесенная к значению координационного числа центрального атома. Физический смысл этого расчета можно трактовать следующим образом. Когда один **e** находится на связывающей МО, то образуется одноэлектронная ХС, и значит, ПС=0,5. Очевидно, когда на данную МО попадает второй **e**, то сила, связывающая ядра, становится больше (ПС=1).

Напротив, если электрон помещается на разрыхляющую МО, то каждое ядро испытывает притяжение своей **повышенной** электронной плотностью, находящейся **за ним** (т.е. в противоположной стороне от связи), что ослабляет ХС и можно считать, что при этом ПС снижается на 0,5. А когда на разрыхляющей МО появляется второй **e**, то электронная плотность за ядрами повышается еще больше, и значит, связь разрушается с еще большей силой (ПС уменьшается еще на 0,5, т.е. в целом на 1).

Величина ПС, рассчитанная **ориентировочно**, часто совпадает со значением кратности связи (к.с.) в МВС. Однако, по сути, это несколько разные характеристики. Так, обычно к.с. в МВС – это **число перекрываний** между данными двумя атомами. Величина же ПС (приблизительно и при условии, что заполнены только связывающие МО) равна **сумме долей времени пребывания** электронов **каждого** из перекрываний в **связывающей** области, т.е. между ядрами. Поэтому значение ПС меньше, чем к.с. и, как правило, является **нецелочисленным** [4].

Отметим, что если число АО, участвующих в ЛК, **нечетное**, то помимо связывающих и разрыхляющих МО образуется одна **несвязывающая** МО, примерно равная по энергии **исходным** АО, поэтому индексируется знаком ноль ( $\sigma^0$  или  $\pi^0$ ). Кроме того, р-орбитали, не участвующие в перекрываниях, переходят в молекулу, практически не изменяя своей энергии, а значит, тоже в качестве несвязывающих (причем **одноцентровых**) МО и обозначаются  $\pi^0$ -МО.

Например, в молекуле LiH (рис. 3) в  $\sigma$ -перекрывании участвуют три орбитали:  $1s(\text{H})$ ,  $2s(\text{Li})$  и  $2p_x(\text{Li})$ , образуя три **двухцентровые** МО:  $\sigma$ ,  $\sigma^0$ ,  $\sigma^*$ . А оставшиеся атомные орбитали лития  $2p_y$  и  $2p_z$  переходят в молекулу LiH в качестве **одноцентровых** несвязывающих МО:  $\pi_y^0$  и  $\pi_z^0$ . Отметим, что на диаграмме (рис.3)  $1s$ -орбиталь H ниже по энергии, чем  $2s$ -орбиталь Li, т.к.  $I(\text{H}) > I(\text{Li})$ .



**Рис.3.** Энергетические диаграммы АО и МО для случая формирования молекулы LiH.

**Таблица 3.** Характеристики частиц с позиции ММО

| Частица        | Электронная конфигурация невозбужденной частицы  | МС | ПС  |
|----------------|--|----|-----|
| $\text{H}_2^+$ | $(\sigma_s)^1$   | П  | 0,5 |
| $\text{H}_2$   | $(\sigma_s)^2$   | Д  | 1   |
| $\text{He}_2$  | $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2$  | –  | 0   |
| $\text{N}_2$   | $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_y)^2 (\pi_z)^2 (\sigma_x)^2$                         | Д  | 3   |
| NO             | $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_y)^2 (\pi_z)^2 (\sigma_x)^2 (\pi_y^*)^1$             | П  | 2,5 |
| $\text{O}_2$   | $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_z)^2 (\pi_y^*)^1 (\pi_z^*)^1$ | П  | 2   |
| $\text{O}_2^-$ | $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_z)^2 (\pi_y^*)^2 (\pi_z^*)^1$ | П  | 1,5 |

Образование МО и энергетические диаграммы для многоатомных молекул:  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  ( $\text{CO}_2$ ),  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др. – см. [2].

Отметим, что, используя ММО (проводя очень сложные расчеты), получают картину **распределения электронной плотности** в молекуле вещества, что, в ча-

стности, позволяет количественно оценить степень ионности связи в ней, а также реакционную способность соединения.

### 3.4.2. МЕТОД ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Метод гипервалентных связей (МГВС) является частным случаем ММО и позволяет определять форму молекул, образуемых атомами s- и p-элементов, без привлечения (в отличие от МВС) nd-орбиталей. Последние, как показали исследования, **не участвуют** в  $\sigma$ -связях из-за их **высокой** энергии (по сравнению с ns- и np-АО).

Например, рассмотрим с помощью МГВС описание **четырёхэлектронной трехцентровой** ХС. Она называется **орбитальнодефицитной** связью, т.к. число АО, участвующих в ХС, **меньше**, чем число **e**.

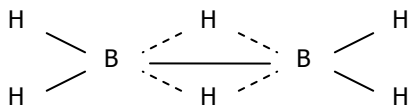
В частности, при формировании молекулы  $\text{ClF}_3$  атом хлора (ц.а.) за счет неспаренного электрона образует двухцентровую-двухэлектронную связь с одним атомом фтора (что объясняется и в рамках МВС, причем адекватно реальности).

Присоединение же двух других атомов F более строго (чем МВС) описывает **МГВС**. При этом он использует (как и ММО) линейную комбинацию АО; но не всех, а лишь **трех**: одной **двухэлектронной** p-орбитали ц.а. хлора и двух **одноэлектронных** p-АО двух атомов F. Конфигурация полученных таким образом. МО:  $(\sigma)^2(\sigma^0)^2(\sigma^*)^0$ , а значит, порядок каждой ХС равен  $0,5^1$ . И действительно, в молекуле  $\text{CF}_3$  одна связь (к.с.=1) короче, чем две другие (к.с.=0,5).

Если в образовании гипервалентной связи участвуют **p-орбитали** ц.а. (как в нашем примере), то формируется трехцентровый **линейный** фрагмент, т.е. гипервалентная связь-1 (обозначается HV-1). И поскольку линейный фрагмент HV-1 и обычная ХС расположены друг к другу под углом  $90^\circ$  (ибо углы между исходными p-АО ц.а. равны  $90^\circ$ ), то молекула  $\text{ClF}_3$  имеет T-образную форму. А наличие двух пересекающихся линейных фрагментов HV-1 и одной перпендикулярной к ним обычной ХС в случае молекулы  $\text{BrF}_5$  обеспечивает ей форму тетрагональной пирамиды [2].

Если же задействована **s-АО** ц.а. (это гипервалентная связь-2 (HV-2)), то конфигурация фрагмента определяется общим **межлигандным отталкиванием** в молекуле и может быть **не** линейной. Например, в **октаэдрической** частице  $\text{SF}_6$  наличие одной HV-1 и двух обычных ХС (под углом  $90^\circ$  друг к другу и к HV-1) диктует, чтобы и между осями ХС, образованных при участии s-АО, тоже был прямой угол.

МГВС обосновывает также существование **двухэлектронной трехцентровой** связи. Такая ХС называется **орбитальноизбыточной**, ибо в ее формировании участвует больше АО, чем электронов. Например, возьмем диборан ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) [4]:



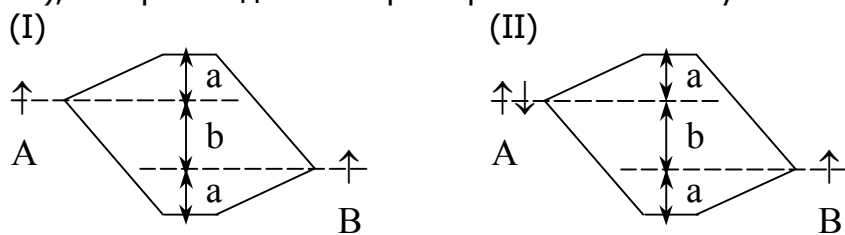
В его молекуле атомы бора соединены друг с другом как непосредственно (ПС=0,7), так и через два водородных **мостика**. Каждый из них получен линейной комбинацией трех АО: одноэлектронной s-орбитали H, одноэлектронной p-АО одного атома бора и пустой p-орбиталь второго B. Электронная конфигурация образующихся при

<sup>1</sup> Аналогичная энергетическая диаграмма получается и для **H-связи** между частицами HF, образованной перекрыванием свободной s-орбитали  $\text{H}^+$  **одной** молекулы и двух двухэлектронных p-АО **двух** анионов фтора, один из которых принадлежит той же частице HF, а другой – соседней.

этом МО:  $(\sigma)^2(\sigma^0)^0(\sigma^*)^0$ , а порядок каждой связи В–Н во фрагментах В–Н–В равен 0,5 (пунктирные отрезки в формуле), что подтверждено экспериментально.

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Какие факты нельзя объяснить в рамках МВС? А с позиции ММО? Находятся ли эти две теории в противоречии?
2. Физический смысл связывающих, несвязывающих и разрыхляющих МО? Как распределяется их электронная плотность относительно ядер?
3. Чем отличаются  $\sigma$ - и  $\pi$ -МО? Одинаков ли порядок заполнения АО и МО?
4. С какой частицей атом водорода дает более прочное соединение: с  $H^+$  или с  $H^0$ ? А атом He – с  $He^0$  или с  $He^+$ ? Дать объяснение.
5. Почему на рисунке 26 расщепление связывающих и разрыхляющих орбиталей больше в случае  $\sigma_x$ , чем для  $\sigma_s$  и (тем более?) чем для  $\pi_y$  или  $\pi_z$ ?
6. Чем отличаются энергетические диаграммы МО (и почему?): а) молекул Э начала и конца 2-го периода; б) гомо- и гетероядерных молекул; в) изоэлектронных<sup>1</sup> систем; г) соединений элементов 1, 2 и 3-го периодов?
7. Потенциал ионизации атома или молекулы выше в случае азота? а для кислорода? Как изменится прочность связи в  $O_2$  и  $N_2$  при их ионизации? Объяснить с позиций методов ВС и МО рост энергии связи в ряду:  $F_2, O_2, N_2$ .
8. Исходя из диаграмм (I) и (II), запишите формулы расчета энергии (через «а» и «б»), которая выделится при образовании молекулы АВ из атомов.



9. Как изменяются длина и прочность ХС, а также магнитные свойства частиц в ряду:  $O_2^{2-}, O_2^-, O_2, O_2^+, O_2^{2+}$ ?
10. Почему для молекулы воды установлено четыре значения первых потенциалов ионизации, для аммиака – три, а для метана – два.
11. В чем принципиальное отличие энергетической диаграммы МО для  $BeH_2$  и  $BeF_2$ ? Совпадают ли порядок и кратность ХС в этих молекулах?
12. Чем объяснить, что  $\pi$ -МО в  $BeF_2$  – трехцентровые, а в  $NF_3$  – одноцентровые?
13. Почему частица  $NaF$  устойчива в отличие от изоэлектронной молекулы  $Ne_2$ .
14. МГВС как частный случай ММО. Для описания каких ХС он применяется?
15. В какой из молекул:  $SF_6$  или  $BrF_5$  связи имеют разную длину и почему?
16. Используя МВС и МГВС, объяснить, почему молекула  $OF_2$  – угловая,  $COCl_2$  и  $BF_3$  – треугольные,  $P_4$  и  $[BF_4]^-$  имеют форму тетраэдра,  $SF_4$  – форму качелей,  $XeF_4$  – форму квадрата, а  $PCl_3$  – тригональной пирамиды.

<sup>1</sup> Изоэлектронными называются системы, имеющие в сумме одинаковое количество  $e$  всех атомов, входящих в каждую из систем. Например, изоэлектроны частицы  $N_2$  и  $CO$ .

## 4. РАСТВОРЫ

Любое чистое вещество стремится к состоянию раствора.

### 4.1. РАСТВОРИМОСТЬ. ПР. ТЭД

#### 4.1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ

Система, в которой частицы двух и более веществ равномерно распределены между собой, называется дисперсной (от лат. «dispergare» – рассеивать). В зависимости от диаметра ( $d$ ) частиц различают **взвеси** ( $d > 10^{-7}$  м), **коллоиды** ( $d = 10^{-7} - 10^{-9}$  м) и **истинные** растворы. В последнем случае частицами являются молекулы, атомы или ионы соединения. Причем система, чтобы быть истинным раствором, должна быть **равновесной**, т.е. достигнуть (при данных  $T$  и  $p$ ) **минимума** свободной энергии  $G$  в результате всех возможных в ней взаимодействий.

Итак, истинный раствор – это **равновесная однофазная** система, состав которой можно **плавно** менять в определенных пределах без изменения числа фаз.

Один из компонентов раствора является растворителем, а остальные – растворенными веществами. Обычно растворителем считают соединение, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. При одинаковых агрегатных состояниях растворитель – то вещество, которого в данной системе больше.

В зависимости от **фазовых** сочетаний исходных компонентов различают семь основных типов истинных растворов: а) твердое соединение в жидкости (пример – раствор соли в воде); б) жидкость в жидкости (спирт в воде); в) газ в жидкости (раствор кислорода в воде); г) твердое вещество в твердом (сплав золота и серебра); д) жидкость в твердом (влажная соль); е) газ в твердом соединении (водород или кислород в платине); ж) газ в газе (воздух); з) жидкость в газе (влажные газы); и) твердое вещество в газе ( $I_2$  или нафталин в воздухе).

Остановимся на **жидких** растворах, в которых удобнее и эффективнее (чем в газообразных или твердых системах) осуществлять большинство химических реакций. Дело в том, что растворитель влияет на ход процессов не только как **среда**, но часто и как активный химический **реагент**. А эти влияния значительнее в конденсированной фазе из-за более сильного (чем в газах) межчастичного взаимодействия.

К тому же, в жидкостях равновесие достигается намного быстрее, чем при взаимодействии веществ в твердом и даже (иногда) чем в газообразном состоянии (из-за снижения  $E_a$  реакции, ибо растворитель часто выполняет функцию **катализатора** – такое явление называется сольвато-кинетическим эффектом).

Из жидких растворов наиболее изучены и широко используются на практике **водные** растворы, т.к.  $H_2O$  – наиболее дешевый и доступный растворитель. Кроме того, вода имеет высокое значение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 78,5$ ), поэтому влияние  $H_2O$  как растворителя на ход реакции особенно значительно.

#### 4.1.2. РАСТВОРИМОСТЬ

Суть процесса растворения заключается в том, что происходит разрыв связей между частицами (молекулами, ионами или атомами) в каждом из исходных компонентов, и образование новых **межчастичных** связей в растворе. И поскольку при этом осуществляется не только переход соединения в раствор, но и обратный процесс, то с течением времени в системе наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей прямого и обратного переходов.

Раствор, находящийся в равновесии с растворимым веществом, является **насыщенным**, а концентрация раствора, насыщенного по **данному** соединению, называется **его растворимостью** ( $s$ ). В справочниках значение  $s$  (при данной  $T$ ) обычно приводят в граммах растворенного вещества, приходящихся на **100 г** растворителя. (Тогда можно не учитывать зависимость объема жидкости от температуры, что необходимо при использовании, например, молярной концентрации.)

Очевидно,  $s$  зависит от того, насколько **сумма прочностей** связей между частицами в **исходных** компонентах больше (или меньше), чем в **продуктах** растворения. Этим объясняется и древнее правило «подобное растворяется в подобном». Так, вода потому мало растворима в бензоле, что в **сумме** прочность Н-связей между молекулами  $H_2O$  и дисперсионных сил в чистом бензоле гораздо больше, чем прочность ММС (каких?) между частицами воды и бензола при их смешении.

Если же связи в растворе и в исходных компонентах **соизмеримы по прочности**, как, например, в системе «бензол – гексан» или « $H_2O$  –  $H_2O_2$ », то вещества, как правило, хорошо растворяются друг в друге (из-за роста энтропии системы).

#### 4.1.3. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Известный русский химик И.А. Каблуков показал, что электролитическую диссоциацию нельзя объяснить без химической теории растворов Д.И. Менделеева.

Г.П. Хомченко

Большинство неорганических соединений относится к **электролитам**, т.е. к веществам, растворы которых проводят электроток. Процесс их растворения описывает **теория электролитической диссоциации** (ТЭД)<sup>1</sup>. Ее основные положения отвечают на следующие 3 вопроса: а) **что** происходит при растворении электролита? б) **под действием чего** идет этот процесс? в) **каковы продукты** растворения?

Итак, ответы: а). При растворении электролит **диссоциирует**, т.е. распадается на ионы<sup>2</sup> («ион» по-гречески значит «идуший», причем идущий (при наложении постоянного напряжения на электролитическую ячейку) к **катоде** называется **катионом**, а к **аноду** – **анионом**). Доказательством распада на ионы является рост электропроводности раствора электролита с повышением его концентрации лишь до **определенного** предела, выше которого проводимость снижается (почему?).

б). Диссоциация вещества происходит **под действием молекул растворителя**. Например, рассмотрим систему «вода – соль»<sup>3</sup>. Являясь диполями, молекулы  $H_2O$  ориентируются (противоположно заряженными концами) вокруг ионов соли, расположенных на поверхности кристалла [9]. В результате чего **ослабевают** связи ионов с решеткой соли, и они переходят в раствор вследствие теплового движения. Доказательством такого механизма служит то, что в отсутствии растворителя разрушение решетки соли до ионов требует очень больших энергетических затрат.

в). **Продуктами** растворения электролита являются **сольваты** (частицы, окруженные молекулами растворителя), в случае водных растворов – **гидраты**. Доказательством образования, в частности, гидратов служит выделение тепла при растворении в **воде** многих **безводных** солей, а также изменение оптических свойств (например, цвета) веществ после переведения их в раствор и др.

<sup>1</sup> Основоположителем ТЭД является С. Аррениус (1857 г.).

<sup>2</sup> Такую диссоциацию называют также **ионизацией**.

<sup>3</sup> Аналогично в воде происходит распад на ионы (хотя бы частично) **молекул** электролита [11].



## 4.1.4. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ

**Движущая сила процесса.** С точки зрения термодинамики, растворение (при данных значениях  $T$  и  $p$ ) характеризуется величиной изменения энергии Гиббса (как и химическая реакция):  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Рассмотрим примеры растворов с разными сочетаниями фаз.

**Пример 1.** Система «газ – конденсированная фаза». Газ хорошо растворяется в **жидкости** или в **твердом** веществе, лишь, если при этом идет **химическое** взаимодействие ( $\Delta H < 0$ ), поскольку энтропия системы при растворении газа в конденсированной фазе (из-за значительного уменьшения его объема) падает ( $\Delta S < 0$ ).

**Пример 2.** Система «жидкость – жидкость». При сливании **двух жидкостей** энтропия растёт из-за смешения **разнородных** частиц и распределения их в **большем** объеме, а изменение энтальпии определяется соотношением прочности связей в исходных жидкостях и в растворе. Причем, если  $\Delta H < 0$ , то растворимость высока.

**Пример 3.** Система «твердая фаза – жидкость». При растворении **твердых** веществ в **жидкости**, в частности, соли в воде, величина  $\Delta H$  зависит от **соотношения** двух энергий: с одной стороны – это  $E$ , необходимая для **разрушения** кристаллической решетки (причем  $\Delta H_{\text{реш.}} > 0$ ), а с другой – энергия **гидратации** ионов (а  $\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$ ). И если  $|\Delta H_{\text{реш.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$ , то процесс растворения **эндотермический**; и, наоборот – при обратном соотношении указанных энергий<sup>1</sup>.

Энтропия данной системы, как правило, возрастает ( $\Delta S > 0$ ) не только из-за смешения частиц и увеличения объема растворяемого твердого вещества, но и вследствие того, что **упорядоченные** колебания частиц (в нашем примере, ионов соли) в решетке твердой фазы сменяются на **беспорядочное** движение их в растворе. Однако при этом нужно учитывать, что величина  $\Delta S$  определяется также **типом гидратации** ионов. В соответствии с теорией О.Я. Самойлова (1956 г.) различают два типа гидратации: **положительную** и **отрицательную**.

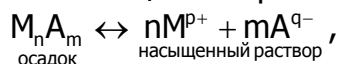
При отрицательной гидратации молекулы  $H_2O$  в гидратных оболочках ионов **более подвижны**, чем в свободной воде. Такая гидратация характерна для частиц, имеющих **низкое** значение эффективного заряда  $Z_{\text{эфф.}}$  (равного отношению заряда иона к его радиусу):  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$  и т.п. При растворении соли, содержащей эти частицы,  $S$  системы растёт особенно резко. При положительной гидратации наблюдается обратное, т.е. молекулы  $H_2O$  в гидратных оболочках ионов **менее подвижны**, чем в свободной воде, что снижает энтропию системы. Положительная гидратация характерна для ионов с **высоким** значением  $Z_{\text{эфф.}}$ :  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $F^-$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ .

Отметим, что в случае положительной гидратации при образовании достаточно **концентрированных** растворов солей возможно снижение энтропии. Это наблюдается, когда вследствие **упорядочения** молекул воды в гидратах уменьшение  $S$  больше, чем ее увеличение из-за действия остальных (указанных выше) факторов.

Напротив, при образовании **разбавленных** растворов (даже газов)  $S$  резко возрастает (в соответствии с формулой  $\Delta S \approx -R \ln \chi$ , где  $\chi$  – (напомним) молярная доля растворенного вещества). Поэтому **абсолютно** нерастворимых соединений нет. И по той же причине, трудно получить **абсолютно** чистое вещество.

<sup>1</sup> При более строгом подходе нужно учитывать и энергию, которая затрачивается на разрушение структуры растворителя.

**Произведение растворимости. Расчет растворимости.** Рассмотрим систему, состоящую из осадка малорастворимого электролита, находящегося в равновесии с его насыщенным раствором. Это равновесие записывается в виде:



и характеризуется не только растворимостью ( $s$ ) – см. раздел 4.1.2, но и (более строго) с помощью  $K_a$ , которая называется **произведением<sup>1</sup> растворимости (ПР)**:

$$ПР = a_{M^{P+}}^n \cdot a_{A^{Q-}}^m, \quad \text{где, напомним, } a = \gamma \cdot C.$$

В случае **электролитов** коэффициент активности ( $\gamma$ ) показывает долю **активных ионов** (т.е. не участвующих в данный момент времени в «постороннем» **межчастичном** взаимодействии). Поэтому, чем разбавленнее раствор, тем больше величина  $\gamma$ , а в бесконечно разбавленных растворах  $\gamma = 1$ , и, следовательно,  $a = C$ .

(Отметим, что в **достаточно** концентрированных растворах, в которых не хватает молекул воды для создания **полноценных** гидратных оболочек ионов,  $\gamma > 1$ !)

Значение  $\gamma$  для данного иона находят в справочных таблицах по его заряду и **ионной силе** раствора, которую рассчитывают, используя формулу:  $\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ , где  $C_i$  – молярная концентрация каждого иона системы, а  $Z_i$  – его заряд.

Влияние **температуры** на величину ПР ( $a$ , следовательно, и на растворимость) в случае кинетически обратимых систем «осадок-раствор» определяется (как и для реакций) вкладом энтропийного фактора (раздел 2.2.3). Поэтому при **эндотермическом** процессе растворения<sup>2</sup> (движущей силой которого является рост  $S$  системы) растворимость, следовательно, и ПР с повышением  $T$  **растут**, а при **экзотермическом** (когда  $\Delta S < 0$ ) – **снижаются** (в соответствии с принципом Ле Шателье).

Однако при **данной** температуре величина ПР, как и любая константа равновесия, не зависит от **состава** раствора. В частности, ПР остается постоянным при увеличении **концентрации** (а значит, и активности) иона, **одноименного** с ионом осадка (например, при введении в раствор хорошо растворимого электролита, содержащего этот ион). А поскольку ПР должно быть постоянным, то снижается концентрация **другого** иона, одноименного с осадком, как результат образования **дополнительного** количества этого осадка, т.е. растворимость уменьшается.

Таким образом, в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие растворения смещается влево (в сторону осадка) при увеличении активности одного из продуктов данного процесса (ими являются **ионы** осадка, находящиеся в растворе).

При добавлении «постороннего» электролита, т.е. **не** содержащего ионов, **одноименных** с осадком, растет ионная сила раствора. Следовательно, **уменьшаются** коэффициенты активности, а значит, и **активность ионов осадка** в жидкой фазе. А т.к. их произведение (ПР) должно быть постоянным, то прежние значения активностей (при уменьшенных величинах  $\gamma$ ) достигаются, благодаря росту **концентраций** ионов в результате дополнительного их перехода из осадка в раствор, а значит, **растворимость увеличивается**, т.е. наблюдается **солевой эффект**.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Поскольку знаменатель в выражении  $K_a$  для данной системы равен единице (см. раздел 2.2.2).

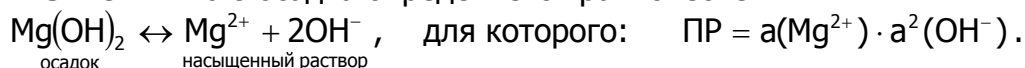
<sup>2</sup> Имеется в виду растворение именно того вещества, которое будет находиться **в равновесии** с раствором. В частности, нужно учитывать  $\Delta H$  растворения не безводной соли, а **кристаллогидрата**.

<sup>3</sup> При достаточно большой концентрации «постороннего» электролита (для каждой системы имеется свой предел) происходит **связывание** воды ионами этого электролита в гидраты, причем не только **свободной**  $H_2O$ , но и воды из гидратов ионов, **одноименных** с осадком. Как следствие, активности этих ионов растут и потому **снижается** растворимость осадка, т.е. идет его **«высаливание»**.

Следует отметить, что солевой эффект имеет место и при добавлении электролита, содержащего одноименные ионы, но в этом случае он **перекрывается** гораздо более значительным **уменьшением** растворимости осадка в результате увеличения концентрации одноименного иона.

Влияние указанных изменений состава раствора на величину  $s$  осадка можно проиллюстрировать при решении следующей задачи: найти растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  а) в чистой воде; б) в 0,1М  $\text{NaNO}_3$ ; с) в 0,1М  $\text{KOH}$ . (Отметим, что  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KOH}$  в воде **полностью** распадаются на ионы (см. раздел 4.2.1).)

**Решение.** Величина  $s$  осадка определяется равновесием:



а). При расчете растворимости гидроксида магния в чистой воде принимаем  $\gamma = 1$ , т.е. считаем, что активности ионов в растворе **равны их концентрациям**, поскольку значение  $\mu$  мало (вследствие низкой растворимости вещества). Обозначим  $s(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  через  $x$  моль/л, тогда  $[\text{Mg}^{2+}] = x$  моль/л<sup>1</sup>, а  $[\text{OH}^-] = 2x$  моль/л (если пренебречь диссоциацией воды). Подставляя эти обозначения в формулу ПР (его значение, равное  $3,4 \cdot 10^{-11}$ , берем из справочника), получим:

$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = x(2x)^2 = 3,4 \cdot 10^{-11},$$

откуда:  $x = 2,0 \cdot 10^{-4}$  (моль/л).

б). При определении растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в 0,1М растворе  $\text{NaNO}_3$  нужно учесть, что значения  $\gamma$  ионов **меньше** 1, и для их определения вначале рассчитаем ионную силу раствора (при этом ионы **осадка** (вследствие малой его растворимости) можно не учитывать):  $\mu = 1/2(C_{\text{Na}^+} \cdot Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot Z_{\text{NO}_3^-}^2) = 1/2(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$ .

По найденному значению  $\mu$  и зарядам ионов находим (из справочной таблицы):  $\gamma(\text{Mg}^{2+}) = 0,33$ ;  $\gamma(\text{OH}^-) = 0,70$ , а, следовательно, принимая, как и в пункте (а),  $s = x$  моль/л, получим:  $a(\text{Mg}^{2+}) = 0,33x$ ;  $a(\text{OH}^-) = 0,70 \cdot 2x$ , и тогда:

$$\text{ПР} = 0,33x \cdot (0,70 \cdot 2x)^2 = 0,65x^3 = 3,4 \cdot 10^{-11}, \quad \text{откуда:} \quad x = 3,7 \cdot 10^{-4}.$$

Как видим, в присутствии  $\text{NaNO}_3$ , т.е. соли, **не содержащей** ионов, одноименных с ионами осадка, растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  увеличилась по сравнению со значением  $s$  в воде примерно в 1,9 раза – таково действие солевого эффекта в нашем примере.

в). Очевидно, при расчете растворимости в 0,1М растворе  $\text{KOH}$  можно использовать те же значения  $\gamma$ , что и в пункте (б), поскольку значение  $\mu$  будет тем же. Величину  $s$  также обозначим через  $x$ , а значит,  $a(\text{Mg}^{2+}) = 0,33x$  моль/л. Однако концентрация гидроксильных ионов определяется не только переходом  $x$  молей  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в виде ионов в раствор, но и диссоциацией (**нацело!**) щелочи  $\text{KOH}$ , а ее концентрация равна 0,1 моль/л. В итоге получим:  $[\text{OH}^-] = 2x + 0,1$ . Но поскольку  $0,1 \gg 2x$ , то можно считать, что  $[\text{OH}^-] = 0,1$ , и значит,  $a(\text{OH}^-) = 0,70 \cdot 0,1 = 0,07$  моль/л.

Следовательно:  $\text{ПР} = 0,33x(0,07)^2 = 3,4 \cdot 10^{-11}$ , откуда:  $x = 2,1 \cdot 10^{-8}$  моль/л, т.о. при добавлении одноименного иона растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  снижается почти в 1000 раз по сравнению с растворимостью в чистой воде.

Итак, расчеты показывают, что влияние **одноименного** иона, **понижающее**  $s$  осадка, несопоставимо **больше**, чем **обратное** действие **солевого эффекта**.

<sup>1</sup> Формулы частиц в **квадратных** скобках означают **равновесные** концентрации этих частиц.

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Классификация дисперсных систем. В чем принципиальные различия между смесями, коллоидами и истинными растворами? Определение растворителя. Что является растворенным веществом в 98%-ной серной кислоте?  $s(\text{CsF}) = 500\text{г} / 100\text{г} \text{H}_2\text{O}$  – что здесь растворитель?
2. Термодинамика растворения. Как при этом процессе меняется энтальпия и энтропия системы (при разных фазовых сочетаниях компонентов)? Почему газ в газе всегда неограниченно растворим? Поясните древнее правило «подобное растворяется в подобном» на примере систем: «гексан-бензол» и «азот-бензол». Чем объясняется, что может быть гипервитаминоз по витамину «А» или «Д», но не «С», напротив, последнего чаще не хватает в организме (авитаминоз)? Почему поверхностно-активные вещества являются таковыми? как будет вести себя совокупность их молекул в окружении воды?
3. ТЭД: факты, доказывающие основные ее положения. Менделеев, выступая против теории Аррениуса, говорил, что вещества распадаются на ионы под действием не растворителя, а электрического тока. Почему Менделеев не прав?
4. Термодинамика растворения солей. Растворимость. Почему нитрат аммония растворяется с бóльшим эндоэффектом, чем хлорид натрия? Как объяснить, что (несмотря на большой эндоэффект) растворимость первой соли выше, чем второй? Почему растворимость КОН увеличивается с повышением температуры, хотя процесс растворения КОН экзотермичен?
5. Что произойдет, если к пересыщенному раствору данной соли добавить еще крупницу соли? Каковы условия выращивания крупных кристаллов? Является ли 98%-ная серная кислота насыщенным раствором? Может ли насыщенный раствор вещества быть разбавленным?
6. Выведите формулу ПР, используя кинетические уравнения. Напишите выражение ПР для солей  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Можно ли использовать понятие ПР для растворимых солей? для неэлектролитов?
7. Влияют ли (и почему?) на растворимость (а на величину ПР?) электролитов: а) солевой фон раствора? б) дисперсность осадка? в) его модификация? г) количество осадка? д) рН раствора? е) температура? ж) наличие комплексантов? з) перемешивание? Проявляется ли «солевой эффект» при добавлении к системе «осадок–раствор» соли с «одноименным ионом»? «Высаливание».
8. Почему  $s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  выше, чем  $s(\text{AgCl})$ , хотя ПР первого вещества ниже? Какой термин в приложении к соединению  $\text{AgCl}$ , верен: «малорастворимое», «нерастворимое», «практически нерастворимое», «труднорастворимое»?
9. Почему при добавлении этилового спирта к насыщенному водному раствору сульфата кальция появляется муть?
10. Можно ли растворить в воде 1 г  $\text{PbCO}_3$ , если его  $\text{ПР} = 3,3 \cdot 10^{-14}$ .
11. Почему, используя сульфат бария как контрастное вещество при снятии рентгеновского снимка (например, кишечника), говорят, что «бариевую кашу» солью (имея в виду сульфат натрия) не испортишь?

## 4.2. ДИССОЦИАЦИЯ, pH, БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Как основание ведет себя азотная кислота, растворенная в жидком фтороводороде или в безводной серной кислоте.

Г.П. Хомченко

### 4.2.1. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

Электролитическая диссоциация – это распад молекул растворенного вещества на ионы под действием растворителя. **Количественно** способность распадаться на ионы характеризуется **степенью диссоциации** ( $\alpha$ ). Она показывает, какая доля от общего количества данного соединения присутствует в растворе в виде ионов.

В зависимости от значения  $\alpha$  различают сильные и слабые электролиты.

**Слабыми электролитами** называют вещества, в 0,1М растворах которых наряду с ионами существуют и неионизированные молекулы (т.е.  $\alpha < 1$ ). К ним относятся гидрат аммиака, все органические основания и кислоты; из неорганических кислот: HF, HClO, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCN, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и т.п.; а также Fe(CNS)<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, которые являются комплексными соединениями (см. раздел 6.1).

Если 0,1М раствор не содержит молекул исходного вещества в недиссоциированном виде (а значит,  $\alpha = 1$ ), то электролит относят к **сильным**. Это почти все **растворимые** неорганические основания (т.е. щелочи) и соли, а также неорганические кислоты: HCl, HBr, HI и кислородосодержащие, в которых, как правило, анионообразующий элемент, находясь в высшей ст.ок., имеет **достаточно** высокую электроотрицательность (?): HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и т.п.

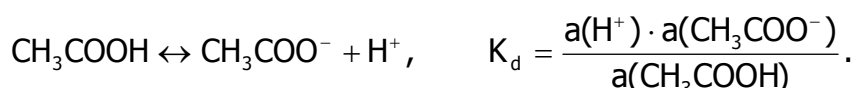
Отметим, что **кажущаяся** степень диссоциации сильных электролитов (например, определенная по электропроводности их концентрированных растворов) **меньше единицы**, хотя отсутствие молекул в таких растворах доказано спектральным методом. (Так, полосы в спектре, характерные для молекул HCl, не получены даже для очень концентрированной хлороводородной кислоты.)

Указанное противоречие объясняется наличием в этих растворах **ассоциатов**, в частности, ионных пар, в которых связь между ионами осуществляется **хотя бы через одну** молекулу воды: H<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – Cl<sup>-</sup>. Коротко их записывают H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, в отличие от недиссоциированных частиц HCl.

Подчеркнем, что деление электролитов на сильные и слабые является относительным и зависит от природы **растворителя**; т.е. электролиты, диссоциирующие нацело в воде, могут оказаться слабыми в других жидкостях (как, например, хлорид натрия в ацетоне). Кроме того, в бесконечно разбавленных растворах все электролиты **полностью** распадаются на ионы, т.о. **степень** их диссоциации **зависит** от концентрации, а также от других факторов (см. ниже).

В частности, добавление т.н. «постороннего» (см. раздел 4.1.4) **сильного** электролита увеличивает диссоциацию **электролита системы** (и сильного, и слабого), поскольку **активности ионов** при повышении ионной силы снижаются значительно (из-за более сильного электростатического взаимодействия), чем активности молекул или ионных ассоциатов.

Более строгой величиной (чем  $\alpha$ ), не зависящей от состава раствора, является термодинамическая константа равновесия, которая называется **константой диссоциации** ( $K_d$ ). Например, для уксусной кислоты, имеем:



Выведем формулу, связывающую  $\alpha$  и  $K_d$ . Сделаем это для уксусной кислоты, учитывая следующее: (1) поскольку  $\text{CH}_3\text{COOH}$  является **слабым** электролитом, то можно принять, что  $a(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C$ ;

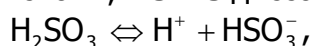
(2) при диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  частицы  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  образуются в **одинаковых** количествах, причем их активности (из-за низкой ионной силы раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) практически равны концентрациям этих частиц, т.е.:

$$a(\text{H}^+) = [\text{H}^+] = a(\text{CH}_3\text{COO}^-) = [\text{CH}_3\text{COO}^-];$$

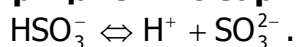
(3) концентрация диссоциированных молекул уксусной кислоты, очевидно, равна  $[\text{H}^+]$  или  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ , поэтому, исходя из определения  $\alpha$ , запишем:  $\alpha = [\text{H}^+] / C$  или  $\alpha = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / C$ . Откуда имеем:  $[\text{H}^+] = \alpha C$  и  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha C$ .

Подставляя в формулу  $K_d$  вместо активностей частиц принятые нами их обозначения, после сокращения получим искомое равенство:  $K_d = \alpha^2 C$  или  $\alpha = \sqrt{K_d / C}$ . Рассуждая аналогично, для любого слабого электролита получим точно такое же выражение. Оно называется формулой закона разбавления Оствальда и отражает тот факт (отмеченный выше), что при разбавлении раствора значение  $\alpha$  растет.

Отметим, что в случае **многоосновных** слабых кислот (и аналогичных оснований) диссоциация идет **по ступеням**. Причем первая ступень протекает в большей степени, чем вторая, т.к. **незаряженная** частица, например, молекула сернистой кислоты, **легче** диссоциирует с отщеплением протона:

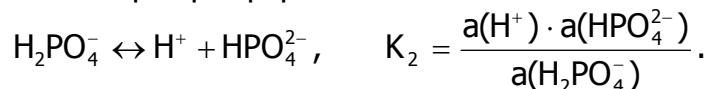


чем **отрицательно заряженный** анион (в соответствии с законом Кулона [9]):



Кроме того, ионы  $\text{H}^+$ , образующиеся по первой ступени, смещают влево равновесие второй ступени. Поэтому именно первая ступень обеспечивает основное количество  $\text{H}^+$  в растворе. Так, в 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_3$  их концентрация в 7000 раз больше, чем  $\text{H}^+$ , полученных при диссоциации по второй ступени. Еще ниже диссоциация **трехосновных** кислот (например,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) по **третьей** ступени, т.к. чем больше заряд частицы, тем **труднее** (?) оторвать от нее протон.

Многостадийные процессы характеризуют с помощью т.н. **ступенчатых**  $K_d$ , которые индексируются цифрой, соответствующей номеру ступени, в частности, для диссоциации ортофосфорной кислоты с отщеплением **второго** протона имеем:



Подчеркнем, что  $K_d$  можно использовать и как характеристику **сильных** электролитов. Например, для равновесия в случае  $\text{HCl}$ :

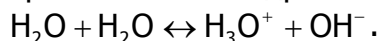


где  $a(\text{H}^+\text{Cl}^-)$  – активность ионных ассоциатов в растворе  $\text{HCl}$ .

Отметим, что в справочниках часто приводятся значения не констант равновесия, а  $pK$ , т.е. более удобные для записи величины отрицательных десятичных логарифмов этих констант:  $pK = -\lg K$ .

## 4.2.2. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ИНДИКАТОРЫ

Полярные молекулы воды обеспечивают диссоциацию на ионы не только растворенных веществ, но и собственных молекул, благодаря (в основном) образованию очень прочного иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



Однако чаще диссоциацию воды изображают упрощенно:  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-.$

Константа равновесия этого процесса, т.е.  $K_d(\text{H}_2\text{O})$ : 
$$K_d = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})}.$$

Ее величина определена по электропроводности чистой воды и **при 22°C** равна  $1,8 \cdot 10^{-16}$ . Так как степень диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  очень мала, то можно считать, что

$$a(\text{H}_2\text{O}) = C(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000 \text{ г / л}}{18 \text{ г / моль}} = 55,56 \text{ моль / л}.$$

Подставляя данное значение  $a(\text{H}_2\text{O})$  в выражение  $K_d$  воды, получим:

$$a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1,0 \cdot 10^{-14} = K_b;$$

здесь  $K_b$  – ионное произведение воды:

$$K_b = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-). \quad (8)$$

Перейдем к отрицательным десятичным логарифмам:

$$-\lg K_b = (-\lg a(\text{H}^+)) + (-\lg a(\text{OH}^-)) = 14.$$

Отрицательный логарифм активности ионов водорода называется **водородным показателем** и обозначается  $\text{pH}$ , а ионов гидроксила –  $\text{pOH}$ , таким образом, имеем:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (9)$$

Поскольку значения  $K_d$ , а значит, и  $K_b$  (как и любой  $K_a$ ) не зависят от состава раствора, то равенства (8) и (9) справедливы и для **растворов электролитов** (в частности, кислот или щелочей), поэтому для их характеристики достаточно знать активность одного из ионов:  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , а активность второго находим из формулы (8).

Для **чистой** воды (и **нейтрального** раствора):  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$  (при 22°C), для **щелочной** среды:  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ ; для **кислого** раствора – наоборот. Например, в 0,1М HCl:  $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \approx -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 10^{-1} = 1 (<7)$ , а  $\text{pOH} = 14 - 1 = 13 (>7)$ .

Существуют различные методы определения  $\text{pH}$  раствора. Простейший – с помощью веществ, которые изменяют свою окраску в зависимости от кислотности или основности среды, поэтому называются **кислотно-основными индикаторами**. Это обычно слабые органические кислоты (или основания), молекулы которых обеспечивают раствору один цвет, а их ионы – другой. Например, в случае фенолфталеина (слабая кислота) молекулы  $\text{HA}$  совсем не окрашивают водный раствор, а **анионы** (при **достаточно** высокой концентрации) сообщают ему малиновый цвет.

В нейтральной среде равновесие:  $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$  смещено **влево**, и потому раствор **бесцветен**. Добавление **кислоты** еще более усиливает это смещение.

Введение же **щелочи** сдвигает равновесие **вправо** (из-за связывания  $\text{H}^+$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ), и при  $\text{pH}$  выше 8,3 концентрация анионов фенолфталеина оказывается достаточной, чтобы цвет раствора стал слабо розовым, а при  $\text{pH}$  выше 10 – ярко малиновым.

Отметим, что фенолфталеин в **сильнокислой** среде краснеет, а в **сильнощелочной** обесцвечивается, т.е. имеет 3 области перехода окраски. У каждого индикатора свой интервал  $\text{pH}$  (один или более), в котором происходит изменение его цвета (табл. 4). Благодаря этому оказалось возможным создание **универсальной** индикаторной бумаги. Она пропитана различными индикаторами (имеющими область

перехода окраски при **разных** pH), подобранных таким образом, чтобы цвет бумаги заметно менялся при изменении pH на **единицу** (в интервале 1÷12).

Индикаторной бумагой удобно пользоваться для приблизительных измерений. Более точно pH растворов определяют с помощью специального прибора pH-метра.

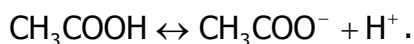
**Таблица 4.** Характеристики кислотно-основных индикаторов

| Индикатор         | Область pH изменения окраски | Изменение окраски                    |
|-------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Тимоловый голубой | 1,2 ÷ 2,8<br>8,0 ÷ 9,6       | красная ↔ желтая<br>желтая ↔ голубая |
| α-Динитрофенол    | 2,8 ÷ 4,5                    | бесцветная ↔ желтая                  |
| Метилоранж        | 3,1 ÷ 4,4                    | красная ↔ желтая                     |
| Метилрот          | 4,2 ÷ 6,3                    | красная ↔ желтая                     |
| Лакмус            | 5,0 ÷ 8,0                    | красная ↔ синяя                      |
| п-Нитрофенол      | 5,6 ÷ 7,6                    | бесцветная ↔ желтая                  |
| Феноловый красный | 6,8 ÷ 8,4                    | желтая ↔ красная                     |
| Фенолфталеин      | 8,3 ÷ 10,0                   | бесцветная ↔ малиновая               |

#### 4.2.3. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

На практике часто возникает необходимость иметь раствор с **устойчивой** величиной pH, которая заметно не изменяется при добавлении **небольших** количеств **сильных** кислот или оснований. Системы с такой способностью называются **буферными**. Они, представляя собой, как правило, раствор **равномолярной** смеси слабой кислоты с ее солью (так, **ацетатный** буфер содержит  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) или слабого основания с его солью (**аммиачный** буфер:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

В случае ацетатного буфера pH определяется диссоциацией уксусной кислоты:



Из формулы константы этого процесса (см. раздел 4.2.1) получим:

$$a(\text{H}^+) = \frac{K_d \cdot a(\text{CH}_3\text{COOH})}{a(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{p}K_d - \lg \frac{a(\text{CH}_3\text{COOH})}{a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

Диссоциация уксусной кислоты в присутствии сильного электролита, содержащего ацетат-ионы, (каковым является, например,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) подавлена в значительной степени (принцип Ле Шателье). Поэтому можно принять:

$$a(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx C_{\text{кислоты}}, \quad \text{и} \quad a(\text{CH}_3\text{COO}^-) \approx C_{\text{соли}}$$

$$\text{И тогда:} \quad \text{pH} = \text{p}K_d - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

**Механизм** буферного действия данной смеси: при добавлении сильной кислоты ее катионы  $\text{H}^+$  **связываются** ацетат-ионами в молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а добавленная щелочь **нейтрализуется** уксусной кислотой (с образованием соли и воды) [9].

В обоих случаях изменяется лишь **соотношение**  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Но, как видно из последней формулы, даже при изменении этого соотношения в 10 раз pH раствора снизится (или повысится) всего лишь на единицу.

**Количество** сильной кислоты или щелочи, добавление которого к 1 л буфера изменяет его pH на **единицу**, называется **буферной емкостью** данного раствора; и она, очевидно, тем больше, чем выше концентрация буферной смеси.



Рассуждая аналогично, получим, что pH аммиачного буфера тоже мало меняется при добавлении кислоты или щелочи, т.к. определяется равенством:

$$pH = 14 - pK_d + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Из приведенных формул также следует, что **разбавление** буферного раствора почти не изменяет величину его pH, поскольку вызывает уменьшение концентраций обоих компонентов смеси в **одинаковой** степени.

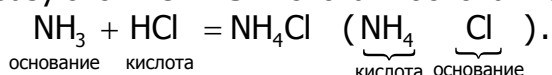
#### 4.2.4. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

В связи с тем, что большинство химических реакций протекает в **водных растворах** (или с участием молекул H<sub>2</sub>O), особо выделяют классы веществ, содержащих частицы, которые входят в **состав воды**. Из бинарных соединений это оксиды и водородосодержащие электролиты (HCl, H<sub>2</sub>S и др.), а из сложных – гидроксиды.

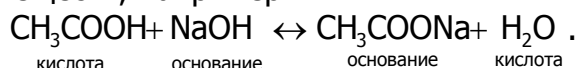
Гидроксиды в зависимости от соотношения прочностей связей во фрагменте: Э – O – H подразделяют на **кислоты** (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), **основания** (Ba(OH)<sub>2</sub>) и **амфотерные** соединения (Zn(OH)<sub>2</sub>) [9]. Кислотно-основным попарным взаимодействием указанных веществ получают **соли** и молекулы воды [9] (т.е. **растворителя**).

Данная классификация обусловлена теорией кислот и оснований, предложенной С. Аррениусом в 1880-1890 гг. на базе ТЭД. По теории Аррениуса **кислоты** – это электролиты, которые при диссоциации в воде дают катионы **только водорода** (H<sup>+</sup>) а **основания** – в качестве анионов образуют **лишь гидроксид-ионы** (OH<sup>-</sup>).

Однако реакции по типу кислотно-основного взаимодействия могут протекать и в **газовой фазе** (например, между NH<sub>3</sub> и HCl). Их хорошо описывает **протонная теория** Бренстеда-Лоури, в которой кислотой считается **донор протонов**, а основанием – их **акцептор**. По данной теории в результате кислотно-основного взаимодействия образуются **новые** кислота и основание, но более **слабые**, чем исходные:

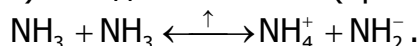


Эта теория применима также к **жидким** растворам **протонных** (т.е. содержащих протон (H<sup>+</sup>)) веществ, например:



Более общей для **жидких** фаз является теория **сольвосистем**, поскольку она рассматривает растворы как с **протонным**, так и с **апротонным** (т.е. не содержащих H<sup>+</sup>) растворителем при условии, что он способен к **автоионизации**. Причем, **кислотой** по теории сольвосистем является соединение, при растворении которого увеличивается концентрация **катионов только растворителя**, а **основанием** – концентрация лишь его **анионов** (как и по теории Аррениуса для водных растворов). Рассмотрим теорию сольвосистем на конкретных примерах:

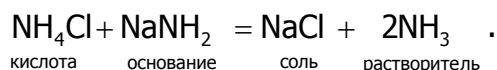
а) в жидком аммиаке (протонный растворитель) идет процесс:



Поэтому для него кислотами являются не только вещества, обладающие кислотными<sup>1</sup> свойствами в **водных** растворах, но и, например, соли аммония. А основаниями – не

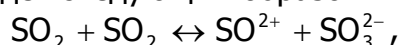
<sup>1</sup> Катионы кислот (H<sup>+</sup>) с NH<sub>3</sub> образуют NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, т.е. увеличивают концентрацию **катионов** растворителя.

только гидроксиды<sup>1</sup>, но и амиды (в частности,  $\text{NaNH}_2$ ). Вступая в реакцию кислотно-основного взаимодействия, эти соединения образуют соль ( $\text{NaCl}$ ) и молекулы **растворителя**  $\text{NH}_3$  (аналогично процессам нейтрализации в **водных** растворах):



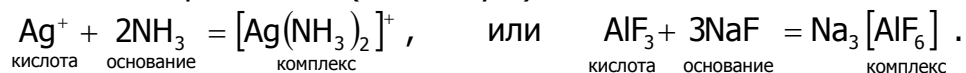
Подчеркнем, что в жидком аммиаке сила кислот **больше**, чем в воде, а сила оснований **меньше**, т.к.  $\text{NH}_3$  является **более основным** веществом, чем  $\text{H}_2\text{O}$ .

б) для жидкого диоксида серы  $\text{SO}_2$  (апротонный растворитель) **автоионизация** идет следующим образом:



поэтому кислотой является, например,  $\text{SOCl}_2$ , а основанием –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Взаимодействуя между собой, они тоже образуют соль ( $\text{NaCl}$ ) и молекулы растворителя ( $\text{SO}_2$ ).

Используют также **теорию Льюиса** (согласно которой кислота – это **акцептор электронных пар**, а основание – их **донор**). Но она скорее применима к реакциям комплексообразования (см. главу 6):



Отметим, что обычно, чем более **слабому** (по теории Аррениуса) основанию соответствует катион, тем он более **сильный** акцептор электронной пары; и чем **слабее** кислота, тем более **сильный** донор электронной пары ее кислотный остаток.

Существует еще ряд теорий кислотно-основного взаимодействия, которые не столь широко используются, как перечисленные выше. Например, теория Пирсона (концепция **мягких** и **жестких** кислот, т.е. соответственно **легко** и **слабо** поляризующихся частиц), теория Усановича. Согласно последней (наиболее общей) практически **все** химические взаимодействия (в том числе, и окислительно-восстановительные) рассматриваются как **кислотно-основные**.

#### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Сильные и слабые электролиты. Способы повышения  $\alpha$ . Почему в очень разбавленном растворе уксусной кислоты  $\alpha=1$ , а в 98%-ой  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\alpha=0,01$ ? Объясните действие закона разбавления Оствальда с позиции кинетики.
2. Физический смысл выражения «кажущаяся  $\alpha$ ». В чем отличие ионной пары от ионов и от молекул? Почему следует писать  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а не  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?
3. Расположите в ряд уменьшения pH 0,1н. растворы:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HI}$ .
4. Изменится ли скорость взаимодействия цинка с хлороводородной кислотой при добавлении уксусной кислоты? ацетата натрия? хлорида натрия?
5. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Может ли величина pH чистой воды быть больше или меньше 7? Почему? Применимо ли понятие о водородном и гидроксильном показателе к концентрированным растворам кислот и щелочей? Может ли в растворах кислот pH быть меньше нуля?
6. При разбавлении в 100 раз 0,1М  $\text{HNO}_3$  или 0,1М  $\text{HCN}$  значительно изменится величина pH?

<sup>1</sup> Анионы оснований ( $\text{OH}^-$ ), связывая катионы  $\text{NH}_4^+$  в молекулы слабого электролита  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , смещают равновесие автоионизации  $\text{NH}_3$  вправо, в результате чего увеличивается концентрация амид-ионов ( $\text{NH}_2^-$ ), т.е. **анионов** растворителя.

7. Рассчитайте pH после смешения равных объемов растворов с  $\text{pH} = 1$  и  $\text{pH} = 5$ ? Можно ли раствор кислоты сделать нейтральным, добавляя соль? (Покажите расчетом на конкретном примере.) Как будет меняться pH 0,01M раствора HCl при 8-кратном последовательном разбавлении в 10 раз водой?
8. Механизм действия кислотно-основного индикатора. От чего зависит интервал pH его действия? Как получена универсальная индикаторная бумага?
9. Буферные растворы. Чем определяется буферная емкость? Могут ли выступать в качестве кислотно-основного буфера (почему?) водные растворы фосфата, гидрофосфата или дигидрофосфата натрия? хлорида натрия? ацетата аммония? аминокислоты? 1M HCl или 1M щелочь? Приведите примеры, когда в природе необходимо постоянство значения pH.
10. Что лежит в основе общепринятой классификации неорганических веществ, может ли быть другая? В чем преимущества и недостатки каждой из теорий кислот и оснований? (В каких случаях целесообразно использовать ту или иную?)
11. Как изменятся значения констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания при замене растворителя (например, если в качестве последнего вместо воды использовать безводную уксусную кислоту)?

### 4.3. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

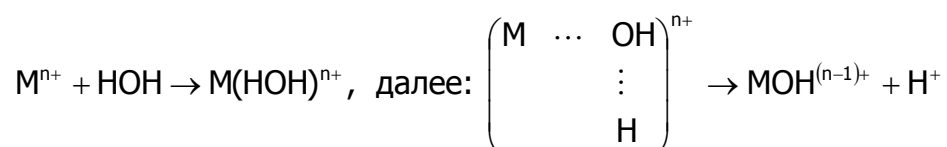
Гидролизная промышленность вырабатывает из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, соломы, кукурузной кочерыжки) ряд ценных продуктов: белковые дрожжи, глюкозу, твердый оксид углерода(IV), фурфурол, метиловый и этиловый спирты, лигнин и многое другое.

Г.П. Хомченко

#### 4.3.1. МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА

В системе «соль-вода», кроме процессов растворения и электролитической диссоциации, сопровождающихся гидратацией ионов соли, возможны также химические реакции, называемые гидролизом<sup>1</sup>. **Гидролиз соли** – это процесс, обратный нейтрализации, т.е. обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате чего, как правило, происходит изменение pH раствора.

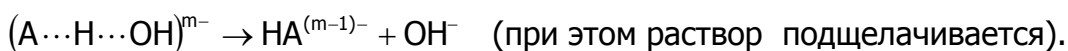
**Механизм гидролиза:** под действием электростатического поля **иона соли** молекулы воды, входящие в его гидратную оболочку, становятся **более полярными**, чем в свободной воде, поэтому диссоциируют в большей степени. Схема гидролиза, например, соли  $M_m A_n$ , **по катиону** ( $M^{n+}$ ) следующая:



(вследствие образования свободных ионов  $\text{H}^+$  раствор соли подкисляется).

Схема гидролиза **по аниону** ( $A^{m-}$ ):  $A^{m-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow A(\text{OH})^{m-}$ , затем:

<sup>1</sup> В широком смысле гидролиз – это **обменная** реакция любого вещества с водой. Так, гидролизу подвергаются соединения с ковалентной связью: галогенангидриды (например,  $\text{PI}_3$ ), перкарбиды ( $\text{CaC}_2$ ), многие органические вещества (сложные эфиры, углеводы, жиры, белки и др.). Эти реакции широко используются в химической практике, а также играют важную роль в процессах жизнедеятельности.

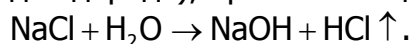


Очевидно, что равновесие гидролиза тем более смещено в сторону продуктов, чем больше **поляризующее действие** ионов соли. А оно тем больше, чем выше величина эффективного заряда иона (см. раздел 4.1.4) и значит, чем **прочнее** формируется связь между **катионом** (или анионом) соли и **кислородом** (или водородом) воды, т.е. чем **слабее** основание и кислота, которым соответствуют ионы соли.

#### 4.3.2. КЛАССИФИКАЦИЯ СОЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГИДРОЛИЗУ

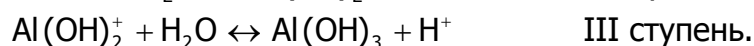
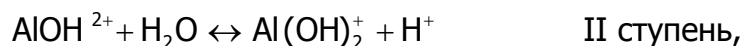
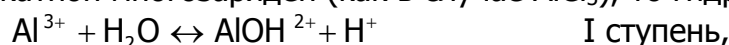
**Соли** в зависимости того, какие из их ионов (катионы или анионы) вызывают **заметную** поляризацию молекул воды, можно разделить на четыре типа:

1. Образованные **сильным** основанием и **сильной** кислотой, например, NaCl или  $Ba(NO_3)_2$ . Так как ионы данных солей сравнительно **слабо** поляризуют молекулы воды, то они в водных растворах заметному **гидролизу не подвергаются**. Однако в жестких условиях можно осуществить этот процесс. Так, при обработке сухого NaCl током перегретого пара, который удаляет из сферы гидролиза его продукт (хлорид водорода), практически до конца идет реакция:



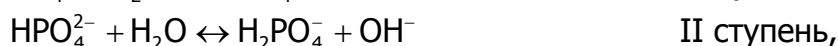
2. Образованные **слабым** основанием и **сильной** кислотой (пример –  $NH_4NO_3$ ). Они подвергаются гидролизу по катиону, ибо в данном случае именно катионы в значительной степени поляризуют молекулы воды. При этом раствор соли **подкисляется**, т.к. продукты гидролиза – **сильная** кислота и **слабое** основание (в нашем примере – гидрат аммиака:  $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$ ).

Если катион многозаряден (как в случае  $AlCl_3$ ), то гидролиз идет по ступеням:



Причем с увеличением номера ступени снижается степень гидролиза, поскольку уменьшается **эффективный заряд** (см. раздел 4.1.4) гидролизуемого иона. Кроме того, ионы водорода, образующиеся при гидролизе по предыдущей ступени (особенно по I-ой), смещают равновесия последующих ступеней влево. Таким образом, большая часть продуктов подобных процессов – не основания, а основные соли.

3. Образованные **сильным** основанием и **слабой** кислотой (например, NaCN), гидролизуются по аниону (ибо **анионы** поляризуют молекулы воды). Продукты – **слабая** кислота (HCN) и **сильное** основание (NaOH), т.е. среда становится **щелочной**. В случае многозарядных анионов, например, для  $Na_3PO_4$  имеем следующее:



Как и при гидролизе по многозарядным катионам, в значительной степени протекает лишь I ступень, т.е. основные продукты – не кислоты, а кислые соли.

4. Образованные **слабым** основанием и **слабой** кислотой (например:  $CH_3COONH_4$  или  $(NH_4)_2CO_3$ ) гидролизуются **одновременно** и по катиону, и по аниону (ибо оба они поляризуют молекулы воды). При этом ионы  $H^+$  (получающиеся при гидролизе по катиону) и ионы  $OH^-$  (их дает гидролиз по аниону) не остаются свободными, а **связываются** (в слабо диссоциирующие продукты данного процесса), поэтому гидролиз идет в значительно большей степени, чем в случае солей 2-го

и 3-го типа. Причем значение pH среды определяется диссоциацией того **продукта** гидролиза, который является **более** сильным электролитом [7].

#### 4.3.3. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ГИДРОЛИЗА

Количественно процесс гидролиза, а также каждую его ступень характеризуют степенью гидролиза ( $\alpha_r$ ) и константой равновесия. Величина  $\alpha_r$  показывает долю частиц данного сорта, гидролизованных в результате данной ступени процесса, и **зависит**, в частности, от концентрации исходной соли, в отличие от **термодинамической** константы равновесия ( $K_a$ ). Выражение последней, например, для первой ступени гидролиза соли 2-го типа:



запишется следующим образом:

$$K_a = \frac{a(MOH^{(n-1)+}) \cdot a(H^+)}{a(M^{n+}) \cdot a(H_2O)}$$

Считая  $a(H_2O)$  постоянной, получим, что и произведение  $K_a \cdot a(H_2O)$  тоже постоянная величина; она называется константой гидролиза и обозначается  $K_r$ .

$$\text{Итак: } K_r = \frac{a(MOH^{(n-1)+}) \cdot a(H^+)}{a(M^{n+})}$$

Выведем **расчетную формулу** константы гидролиза. Можно доказать, что константа равновесия любого **обменного** процесса равна отношению произведения констант диссоциации слабых электролитов<sup>1</sup> (и ПР осадков), находящихся в **левой** части уравнения реакции, к аналогичному произведению для его **правой** части.

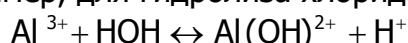
Значит, величина константы гидролиза в нашем случае должна определяться отношением ионного произведения воды к константе диссоциации продукта гидролиза – гидроксо-катиона ( $MOH^{(n-1)+}$ ). Докажем это. Для чего умножим числитель и

$$\text{знаменатель выражения } K_r \text{ на } a(OH^-): \quad K_r = \frac{a(MOH^{(n-1)+}) \cdot a(H^+) \cdot a(OH^-)}{a(M^{n+}) \cdot a(OH^-)}$$

Поскольку  $a(H^+) \cdot a(OH^-) = K_b$  и  $\frac{a(MOH^{(n-1)+})}{a(M^{n+}) \cdot a(OH^-)} = \frac{1}{K_d}$  (где  $K_d$  - константа диссо-

циации:  $MOH^{(n-1)+} \leftrightarrow M^{n+} + OH^-$ ), то  $K_r = \frac{K_b}{K_d}$ , что и требовалось доказать.

Например, для гидролиза хлорида алюминия по **1-ой** ступени:



значение  $K_r$  рассчитывается по формуле:

$$K_1 = \frac{K_b}{K_d(Al(OH)^{2+})}, \quad \text{т.е.} \quad K_1 = \frac{K_b}{K_{d,3}(Al(OH)_3)}$$

А для **2-ой** ступени:  $Al(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$  определяется равенством:

$$K_2 = \frac{K_b}{K_d(Al(OH)_2^+)}, \quad \text{или} \quad K_2 = \frac{K_b}{K_{d,2}(Al(OH)_3)}. \quad (\text{Формулу } K_3 \text{ напишите сами.)}$$

Аналогичные выражения можно получить и для гидролиза соли по аниону, умножив и числитель, и знаменатель формулы  $K_r$  на  $a(H^+)$  (сделайте это самостоя-

<sup>1</sup> Для достаточно концентрированных растворов, в которых значительна доля ионных ассоциатов, расчетная формула константы обменного процесса должна включать и  $K_d$  этих ассоциатов.

тельно). Значения же  $K_r$  при гидролизе соли и по катиону, и по аниону, очевидно, определяет равенство:

$$K_r = \frac{K_b}{K_d(\text{осн.}) \cdot K_d(\text{кисл.})}$$

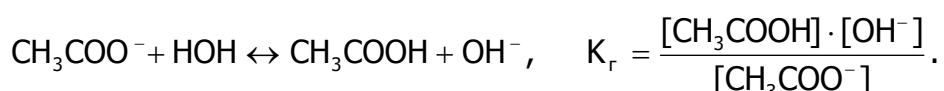
(оно выводится при умножении числителя и знаменателя выражения  $K_r$  на произведение  $a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$ ). Например, для гидролиза ацетата аммония:

$$K_r = \frac{K_b}{K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot K_d(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

#### 4.3.4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

Чтобы выявить влияние концентрации соли на величину ее  $\alpha_r$  рассмотрим два варианта (используя для упрощения концентрационные  $K_r$ ):

а) гидролиз идет **только** по одному из ионов соли, в частности, по аниону, как в случае  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :



Поскольку  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = C \cdot \alpha_r$ , а концентрация ионов соли, находящихся в растворе в негидролизованном состоянии, равна:  $C - C \cdot \alpha_r = C(1 - \alpha_r)$ , то получим:

$$K_r = \frac{C^2 \alpha_r^2}{C(1 - \alpha_r)} = \frac{C \alpha_r^2}{1 - \alpha_r}$$

В рассматриваемом случае величина  $\alpha_r$  не превышает 0,01, поэтому ею как слагаемым пренебрегаем, т.е. будем считать, что  $1 - \alpha_r = 1$ , тогда

$$\alpha_r = \sqrt{K_r / C}; \quad (10)$$

Аналогичная формула (выведите ее самостоятельно) получается для соли, гидролизующейся только по катиону ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

б) гидролиз идет и по катиону, и по аниону соли, как, например, при взаимодействии  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с водой:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Рассуждая аналогично предыдущему, получим:  $K_r = \frac{C^2 \alpha_r^2}{C^2(1 - \alpha_r)^2}$ , откуда

$$\frac{\alpha_r}{1 - \alpha_r} = \sqrt{K_r}. \quad (11)$$

Итак, влияние концентрации раствора соли на степень ее гидролиза **неоднозначно**: если гидролиз идет по одному из ионов соли (формула (10)), то разбавление усиливает гидролиз<sup>1</sup>; а при одновременном гидролизе и по катиону, и по аниону влияния концентрации практически нет (формула (11)).

Добавление «постороннего» (раздел 4.1.4) сильного электролита к раствору соли снижает степень ее гидролиза. Это происходит, во-первых, из-за уменьшения **активности воды** (в результате связывания ее в гидратные оболочки ионами добавляемого электролита). А во-вторых, (особенно в случае солей 4-го типа) вследствие того, что с ростом  $\mu$  активности ионов по сравнению с активностями молекул снижаются в **большей степени** (и тем в большей, чем выше заряды ионов) (?).

<sup>1</sup> Так,  $\alpha_r(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в 0,1М растворе равна 2,7%, а в 0,001М – 34%.

Если при введении «постороннего» электролита в систему изменяется рН раствора, то это позволяет в более широких пределах регулировать значение  $\alpha_r$ . Например, добавляя HCl в достаточном количестве, практически полностью подавляют гидролиз хлорида железа(III), протекающий в водных растворах **без подкисления** в столь значительной степени, что со временем выпадает **осадок**  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

#### 4.3.5. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ГИДРОЛИЗА

Образование осадка – это крайний случай гидролиза по **многозарядному** катиону, а чаще в достаточно концентрированных растворах таких солей процесс ограничивается лишь формированием **полиядерных** молекул (димеров<sup>1</sup>, тримеров и т.д.). Они образуются вследствие того, что часть гидролизованных частиц (например, ионы  $\text{M}(\text{OH})_2^+$  и молекулы  $\text{M}(\text{OH})_3$ ) соединяются между собой, обобществляя атомы кислорода гидроксильных групп. В результате чего между ионами  $\text{M}^{3+}$  формируются **двойные** гидроксомостики (рис. 4). Например, в растворах солей трехзарядного висмута эти процессы идут вплоть до образования шестиядерных катионов  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ .

Ионы  $\text{M}^{2+}$  соединяются **ординарными** гидроксомостиками:

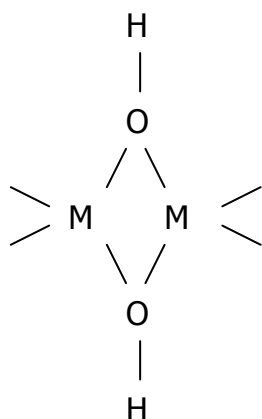
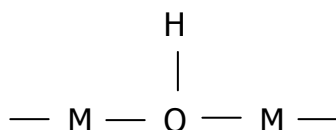


Рис.4. Двойной гидроксомостик



Как результат их формирования, например, в растворах солей бериллия присутствуют ионы  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ , а в случае олова(II) –  $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$  и  $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ . Очевидно, чем больше  $\alpha_r$ , тем выше степень полимеризации.

Отметим, что гидролиз может протекать **необратимо**, если оба его продукта выводятся из сферы реакции (например, в виде газа и осадка, как, в частности, при гидролизе  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ). Прочем обязательное условие, чтобы активность ионов ( $\text{Al}^{3+}$ ) в растворе, обеспечиваемая равновесием с **образующимся** осадком ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), была бы меньше, чем с **исходным** осадком ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) [7].

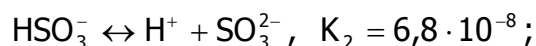
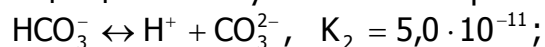
#### 4.3.6. ГИДРОЛИЗ КИСЛЫХ И ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ

Значение рН растворов кислых и основных солей определяется и **гидролизом**, и **диссоциацией** этих веществ с отщеплением ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  (соответственно) и зависит от того, какой из указанных процессов протекает в большей степени. Покажем это на примерах  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaHSO}_3$ .

В водных растворах данных солей происходит следующее:

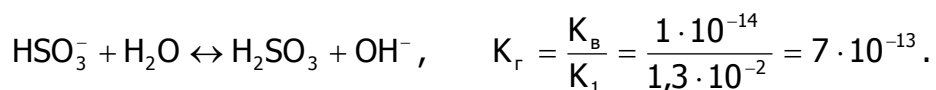
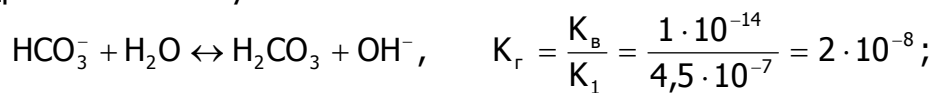
а) диссоциация нацело (как сильных электролитов) с образованием катионов натрия и анионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$  соответственно;

б) диссоциация по типу слабых электролитов:



<sup>1</sup> В растворе хлорида железа(III) лишь при рН=0 присутствуют преимущественно ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , в менее кислом растворе – гидролизованные формы:  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  и др., а при рН=2 – уже димеры.

в) гидролиз по аниону:



Из сравнения значений констант диссоциации и гидролиза для **гидрокарбоната** видно, что преобладающим (следовательно, pH-определяющим) процессом является гидролиз ( $K_r > K_2$ ). Поэтому в растворе этой соли среда **щелочная**. В случае же **гидросульфита**, наоборот, преобладает диссоциация с отщеплением ионов водорода ( $K_r < K_2$ ), и потому в растворе  $\text{NaHSO}_3$  среда **кислая**.

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Классификация солей по отношению к гидролизу. В каких условиях его можно осуществить для хлорида натрия?
2. Отличаются ли  $K_r$  и  $K_a$  для процесса гидролиза по величине?
3. В растворе какой соли величина pH выше и почему: а)  $\text{CrCl}_3$  или  $\text{NaCrO}_2$ ; б)  $\text{NaCrO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ; в)  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; г)  $\text{MnCl}_2$  или  $\text{CuCl}_2$ ?
4. Напишите уравнения девяти равновесий, которые имеют место в 1М  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Почему в растворе  $\text{NaHCO}_3$  среда щелочная, а  $\text{NaHSO}_3$  – кислая?
5. Используя формально-кинетические уравнения (см. сноску в разделе 2.3.2) для прямой и обратной реакции гидролиза солей:  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , – выявить, влияет ли разбавление на степень их гидролиза.
6. При повышении концентрации соли равновесие гидролиза смещается в сторону его продуктов. Почему же степень гидролиза при этом уменьшается?
7. Может ли порядок сливания реагентов влиять на  $\alpha_r$  соли?
8. Изменится ли степень гидролиза (как?) при добавлении сухого хлорида натрия к растворам солей:  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?
9. Можно ли (и как?) подавить гидролиз  $\text{FeCl}_3$ ?  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ?  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ?  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
10. Может ли раствор соли, подвергающейся в значительной степени гидролизу, иметь  $\text{pH} \approx 7$ ? Возможна ли кислая или щелочная среда в растворе соли сильной кислоты и сильного основания? Покажите на примерах.
11. Одинаков ли результат выдерживания известняка при кипячении в 1М растворах хлорида натрия и хлорида аммония? Почему?
12. Чем объяснить, что в результате гидролиза  $\text{AlCl}_3$  при об.у. образуется  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , но не выпадает осадок?
13. Одинаков ли состав осадков, получающихся при сливании следующих растворов: а)  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{AlCl}_3$ ; б)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ? Почему?
14. Почему  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  устойчив в контакте с водой, а  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  – нет? Может ли гидролиз идти не по всем возможным ступеням, но практически необратимо? Примеры.
15. Каковы причины улетучивания соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  из неплотно закрытой банки?
16. Какую соду используют для приготовления пищи? а для стирки? Почему?
17. Можно ли получить кислый раствор, добавив к слабокислому щелочной?



## 5. ОВР. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 5.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Понижение и повышение степени окисления элементов происходят одновременно и обуславливают друг друга.

Н.С. Ахметов

#### 5.1.1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степень окисления элемента в сложном химическом соединении – это **условный** заряд, который приписывается его атому **при условии**, что вещество построено из **ионов**. Причем положительным, как правило, считается заряд Э с меньшим значением ЭО. Очевидно, в простых веществах каждый из атомов имеет нулевую ст.ок, как, например, в  $O_2$ ,  $N_2$ , кристаллах серы или натрия (исключение –  $O_3$  [8]).

В случае соединений с **полярными** связями значение ст.ок. рассчитывается на основании принципа **электронейтральности** и постулата о **равенстве**

а) ст.ок. водорода в его соединениях (+1) и лишь в гидридах (–1),

б) ст.ок. кислорода в веществах (–2), за исключением фторидов ( $OF_2$ ,  $O_2F_2$ ) и соединений, имеющих связь «кислород–кислород»: пероксиды ( $H_2O_2$ ), надпероксиды ( $NaO_2$ ), озониды ( $KO_3$ ) и т.п.

Учитывая изложенное, получим, что степень окисления хлора в  $HClO_4$  равна (+7), в  $HCl$  – (–1), серы в  $Na_2S_4O_6$  – (+5/2) и азота в  $NH_3$  – (–3).

Являясь условной величиной, ст.ок. не соответствует ни одной **реальной** характеристике элемента в составе вещества. Например, она не отражает истинного распределения валентных электронов между атомами в молекуле, т.е. не совпадает с их эффективными зарядами ( $\delta$ ) [9]. Так, в перхлорат-ионе ст.ок. хлора и кислорода – (+7) и (–2), а эффективные заряды равны соответственно (+1,0) и (–0,5).

Даже в **ионных** соединениях (например, во фториде цезия), как уже говорилось в разделе 3.2.1, значения  $\delta$  атомов (+0,93 и –0,93) отличны от ст.ок. (+1 и –1).

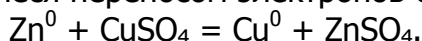
Напоминаем, что ст.ок. чаще не совпадает и с валентностью элемента в веществе (раздел 3.3). Так, в ионе аммония ст.ок. азота (–3) не отражает его четырехвалентного состояния. Хотя иногда, например, в  $CO_2$ , **ст.ок.** и **валентность** каждого атома численно почти равны, однако 1-ая в отличие от 2-ой имеет знак.

Будучи формальной по сути, степень окисления имеет и реальную основу; например, для получения **одного** моля металлического железа из раствора соли железа(III) требуется **три** моля электронов.

Кроме того, понятие ст.ок. оказывается полезным для понимания основных принципов образования химических соединений, а также при установлении их стехиометрических соотношений в редокс-реакциях.

#### 5.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОВР

К ОВР или редокс-процессам относят химические взаимодействия, характеризующиеся переносом электронов с **изменением** ст.ок. атомов. Например:

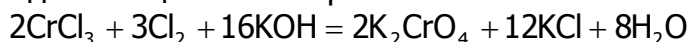


Вещество, которое в ходе ОВР, принимая **е**, уменьшает ст.ок. своего элемента (т.е. восстанавливается), называется **окислителем** (в нашем примере это  $CuSO_4$ , точнее

катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ). А соединение, отдающее электроны и т.о. увеличивающее ст.ок. своего Э (окисляющееся), является **восстановителем** (это металлический цинк).

Подчеркнем, что при протекании ОВР осуществляется не только передача **e** от одних веществ к другим, но имеет место и **перераспределение электронной плотности** в полученных соединениях по сравнению с исходными.

Поэтому часто бывает, что, хотя ст.ок. элемента в ходе реакции растет, т.е. формально должно быть смещение электронной плотности **от атома Э**, но величина эффективного положительного заряда данного элемента падает, т.е. фактически происходит смещение электронов **на этот Э**. В частности, в результате реакции:



ст.ок. хрома возрастает с (+3) до (+6), а  $\delta$  **на атоме Cr** уменьшается с (+1,2) в  $\text{CrCl}_3$  до (+0,2) в  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

### 5.1.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. ЭЛЕКТРОДЫ

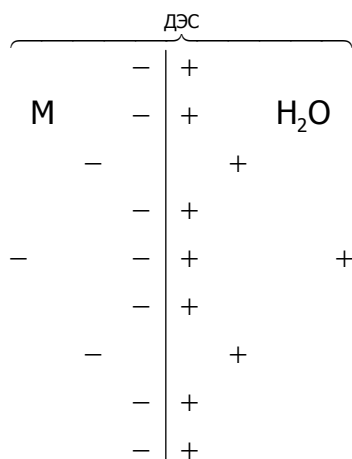
Для количественной оценки способности окислителя принимать электроны (а восстановителя отдавать их) служат **окислительно-восстановительные потенциалы** (ОВП). Их значения находят экспериментально, для чего составляют **электрод**, который должен включать 2 соединения: одно из них содержит данный элемент в **окисленном** состоянии, а другое – в **восстановленном**.

Например, электродом является металл, опущенный в **раствор<sup>1</sup> его соли**. (Так, цинковый электрод – это пластина из Zn, погруженная в раствор  $\text{ZnSO}_4$ .) Схематически он изображается следующим образом:  $\text{M}^{p+} / \text{M}$ . (В частности:  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ ).

В электродах на границе раздела фаз формируется т.н. **двойной электрический слой** (ДЭС). Рассмотрим механизм его образования. Например, если в воду погрузить металл, то его атомы под действием полярных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  начнут переходить в виде катионов  $\text{M}^{p+}$  в **слой** жидкой фазы<sup>2</sup> (прилегающий к поверхности металла). Как следствие, этот слой заряжается **но**, а поверхность М из-за накопления на ней «лишних» электронов – **отрицательно**. Так формируется двойной электрический слой (рис. 5).

Иначе говоря, на границе «металл–вода» возникает **скачок потенциала** в результате пространственного разделения зарядов с противоположными знаками.

Рост отрицательного заряда на поверхности М все больше **снижает** скорость выхода его ионов в жидкость ( $\vec{v}$ ), но **увеличивает** скорость обратного входа их<sup>3</sup> в решетку М ( $\vec{v}$ ). И при определенной (для каждого металла **своей**) величине заряда (а значит, и скачка потенциала) в системе наступает равновесие ( $\vec{v} = \vec{v}$ ). Этот **равновесный** скачок потенциала и является ОВП. Его величина зависит от **температуры**, а главное от **природы** веществ системы. Рассмотрим это подробнее.



**Рис.5.** Распределение зарядов в двойном электрическом слое

<sup>1</sup> Здесь и далее рассматриваются только водные растворы электролитов.

<sup>2</sup> Слой жидкой фазы, прилегающий к поверхности металла, состоит (как показано на рис. 5) из плотной (по заряду) части (толщина  $10^{-8}$  см), сформированной под действием электростатического притяжения заряда поверхности М, и диффузионной (размытой) части жидкости (толщина от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  см), которая возникает как результат беспорядочного теплового движения частиц.

<sup>3</sup> Ион металла, покидая жидкую фазу, теряет гидратную оболочку и достраивает решетку М.

При погружении металла в раствор его соли в зависимости от соотношения  $\bar{v}$  и  $\bar{v}$  возможны два <sup>1</sup> варианта формирования ДЭС:

1) в случае достаточно **активного** М при относительно небольшой концентрации раствора получим, что  $\bar{v} > \bar{v}$ , и потому, как и при погружении металла в воду (см. выше), на электроде возникает **отрицательный** заряд. Причем, чем **активнее** М (т.е. больше  $\bar{v}$ ) и чем **меньше концентрация** соли, т.е. исходная активность  $M^{P+}$  в растворе (и значит, ниже  $\bar{v}$  на **начальном** этапе формирования ДЭС), тем больше ионов  $M^{P+}$  «успеет» выйти из решетки до наступления равновесия. И как результат, **большой отрицательный** заряд будет на поверхности металла при равновесии, а, следовательно, больше ОВП по абсолютной величине<sup>2</sup>.

2) для сравнительно **малоактивных** М выше определенной (для каждого металла своей <sup>3</sup>) концентрации соли уже в **первый** момент образования ДЭС  $\bar{v} < \bar{v}$ , т.е. с большей скоростью идет **присоединение** катионов к поверхности М. В результате чего на металле возникает **положительный** заряд, который по мере его роста все в большей степени препятствует присоединению  $M^{P+}$ . (Второй слой возникающего ДЭС образуют оказавшиеся «лишними» анионы раствора.) Очевидно, в этом случае величина равновесного заряда, а значит, и ОВП будут тем больше, чем **менее активен** металл, и чем **выше исходная активность** его ионов в растворе.

Рассмотрим т.н. **редокс-электроды**. Их потенциал определяется не природой М (его в этом случае специально берут достаточно **инертным**), а окислительно-восстановительными свойствами **частиц раствора**. Например, платиновая пластинка, опущенная в подкисленный раствор  $KMnO_4$ , заряжается **положительно**, ибо теряет электроны из-за **стремления**  $MnO_4^-$  принять их при переходе в  $Mn^{2+}$ .

Напротив, в растворе сульфата железа(II) платина приобретает **отрицательный** заряд, т.к. ионы  $Fe^{2+}$  отдают ей электроны, переходя в  $Fe^{3+}$ .

Записываются указанные редокс-электроды соответственно:  $(Pt)MnO_4^- / Mn^{2+}$  и  $(Pt)Fe^{3+} / Fe^{2+}$ . (А какие ионы в растворе могут компенсировать **заряд** платиновой пластинки, возникающий при формировании ДЭС в данных электродах?)

#### 5.1.4. СТАНДАРТНЫЙ ОВП

Поскольку величина ОВП зависит от ряда факторов, то для сравнения потенциалов **разных** веществ берут одинаковые, а именно **стандартные условия**.

Напомним: ст.у. - это температура равная 298 К, давление **каждого** из газов (реагентов или продуктов) – по 1 атм. и активности остальных потенциалопределяющих частиц в растворе (ионов или молекул) – по 1 моль/л. (Потенциалопределяющими называют частицы (в том числе и молекулы газов), которые входят в уравнение полуреакции окисления (см. раздел 5.1.5).)

**Абсолютные** значения ОВП измерить нельзя, т.к. введение измерительных зондов приводит к появлению новых **контактных** скачков потенциала. Поэтому пользуются **относительными** величинами ОВП, причем определенными относительно **стандартного водородного электрода** (СВЭ), поскольку значение потенциала СВЭ условно принято равным нулю.

<sup>1</sup> При третьем варианте, когда  $\bar{v} = \bar{v}$ , не возникает ДЭС.

<sup>2</sup> Для водных систем наиболее низкий (причем отрицательный) ОВП в случае любого металла получается при погружении его в чистую воду.

<sup>3</sup> Для активных металлов эта концентрация оказывается слишком большой, чтобы ее можно было создать практически.

СВЭ представляет собой губчатую платину (с сильно развитой поверхностью), погруженную в кислоту (с активностью  $H^+$ , равной 1 моль/л), через которую пропускают (под давлением 1 атм.) газ  $H_2$ , адсорбируемый платиной.

ОВП электродов, измеренные по отношению к СВЭ в **ст.у.**, являются **стандартными** окислительно-восстановительными потенциалами (обозначаются  $E_{298}^0$ ). Их величины приведены в справочниках, причем  $E_{298}^0$  имеет знак (+), если он более положителен, чем потенциал СВЭ, и (–), если он отрицательнее, чем у СВЭ.

Подчеркнем, что чем **положительнее** значение  $E_{298}^0$ , тем **более сильным окислителем** является вещество, содержащее данный элемент в **окисленном** состоянии, и тем **более слабым восстановителем** будет соединение, включающее тот же Э в **восстановленном** виде. (И наоборот.)

Так, стандартный ОВП пары  $MnO_4^- - Mn^{2+}$  (обозначается  $E_{298}^0 (MnO_4^- / Mn^{2+})$ ) равен 1,52 В, т.е. положителен и значителен по величине, поэтому  $KMnO_4$  – сильный окислитель, а  $MnSO_4$  – слабый восстановитель. Напротив, поскольку  $E_{298}^0 (Na^+ / Na) = -2,71$  В, то ион натрия – очень слабый окислитель, а металлический натрий – очень сильный восстановитель. Катионы же  $H^+$  – средний окислитель, а молекулярный водород – средний восстановитель, т.к., напомним,  $E_{298}^0 (H^+ / H_2) = 0,00$  В.

В зависимости от значения  $E_{298}^0$  простые вещества располагаются в ряд напряжений, который еще в XIX веке Н.Н. Бекетов начал создавать эмпирически: путем вытеснения одних **металлов** из их соединений другими.

Современный ряд напряжений включает кроме водорода и другие **неметаллы**. Однако следует помнить, что этот ряд отражает **термодинамическую** активность веществ (причем лишь при **стандартных** условиях и **только в водных** растворах). А реальное осуществление редокс-процессов (разрешенных, судя по ряду напряжений) часто определяется **кинетическим** фактором (например, большое значение имеет наличие на поверхности металла **пассивирующей** пленки) [21].

#### 5.1.5. ФОРМУЛА НЕРНСТА

Чтобы рассчитать ОВП при **нестандартных** условиях (он обозначается буквой  $E$ ), используют **формулу Нернста** для полуреакций окисления (п.о.) [7]:

$$E = E^0 + ((2,3RT / F) \lg \Pi_{\text{п.о.}}) / n \quad ^1,$$

где  $E^0$  – это ОВП при ст.у. (кроме значения  $T^2$ ), 2,3 – множитель перехода от натурального логарифма к десятичному;  $F$  – число Фарадея<sup>3</sup>, равное 96 487 Кл (т.о. при 25°C имеем:  $2,3RT / F = 0,059$ );  $\Pi_{\text{п.о.}}$  – произведение полуреакции окисления (выраженное через активности частиц, определяющих ОВП), а  $n$  – число электронов в уравнении этой полуреакции. Например, для полуреакции окисления железа(II):



В случае цинка:  $Zn = Zn^{2+} + 2e \quad n = 2, \quad \Pi_{\text{п.о.}} = a(Zn^{2+}).$

Для окисления же марганца(II):  $Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e \quad n = 5,$   
 $\Pi_{\text{п.о.}} = a(MnO_4^-) \cdot a^8(H^+) / a(Mn^{2+}) \quad (a(H_2O) \text{ как постоянная входит в значение } E^0).$

<sup>1</sup> Эта формула аналогична формуле (3) для полной реакции (раздел 2.2.2).

<sup>2</sup> Как и  $\Delta G^0$  в равенстве (3),  $E^0$  в формуле Нернста является постоянной величиной при **данной** температуре для **данной** полуреакции.

<sup>3</sup>  $F$  – это заряд одного моля электронов, т.е. это количество электричества, которое при электролизе выделяет на электродах 1 моль эквивалентов вещества; соответствует 26,8 А·ч (ампер-часам).

Рассмотрим **степень влияния факторов**, учитываемых формулой Нернста, на величину  $E$  в водном растворе. Влияние температуры – наибольшее<sup>1</sup> (из-за узкого интервала возможного варьирования ее величины), а влияние  $pH$  среды может быть **значительным**, если  $pH$ -определяющие ионы **входят** в полуреакцию (как в последнем примере). Так,  $E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,52$  В; однако при изменении кислотности, например, от стандартной ее величины ( $a(\text{H}^+) = 1$  моль/л) до  $10^{-3}$  моль/л, значение потенциала заметно снижается (при его расчете использованы стандартные активности  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , т.е. по 1 моль/л, а  $T=298\text{K}$ ):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})} = 1,52 + (0,059/5) \cdot \lg[1 \cdot (10^{-3})^8 / 1] = 1,23 \text{ \AA}.$$

Столь заметное падение потенциала объясняется большой величиной показателя степени при  $a(\text{H}^+)$ . При активностях **других частиц** эти показатели обычно ниже, поэтому меньше и их влияние на величину  $E$ , но тоже ощутимо, что нужно учитывать при проведении ОВР в **нестандартных** условиях.

#### 5.1.6. НАПРАВЛЕНИЕ ОВР

Возможность протекания ОВР, как и других химических реакций, определяется изменением свободной энергии ( $\Delta G$ ), которое может быть рассчитано по формуле Гиббса. Однако проще в случае редокс-процессов находить  $\Delta G$  из равенства:

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (12)$$

где  $n$  – **количество** переданных электронов (полученное после уравнивания ОВР), а  $\Delta E$  – **электродвижущая сила** (э.д.с.) редокс-процесса:  $\Delta E = E_{\text{ок.}} - E_{\text{восст.}}$  (здесь  $E_{\text{ок.}}$  и  $E_{\text{восст.}}$  – ОВП окислителя и восстановителя соответственно).

Подчеркнем, что если  $\Delta E > 0$ , то в соответствии с формулой (12) получим  $\Delta G < 0$ , следовательно, ОВР **термодинамически** обусловлена! Причем тем в большей степени, чем значительнее  $\Delta E$ , т.е. чем больше стремление окислителя принять  $e$  (а значит, чем **выше** его  $E$ ), а восстановителя – их отдать (т.е. чем **ниже** его  $E$ ).

Используя **зависимость** величины  $E$  реагентов от условий проведения процесса (которая выражается формулой Нернста), можно изменять не только **глубину** протекания реакции, но и ее **направление**. Так, **при ст.у.** серебро не должно восстанавливать  $\text{H}^+$  до  $\text{H}_2$ , так как э.д.с. такого процесса отрицательна:

$$\Delta E = E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0 - 0,80 = -0,80 \text{ (В)} \ll 0,$$

а значит,  $\Delta G \gg 0$ , что следует из формулы (12).

Если же в растворе, находящемся в равновесии с осадком  $\text{AgI}$ , повысить активность анионов иода до 1 моль/л, то вследствие низкого значения  $PR(\text{AgI})$ , равного  $10^{-16}$ , активность  $\text{Ag}^+$  в растворе будет ничтожно малой ( $10^{-16}$  моль/л), и это вызовет резкое уменьшение потенциала серебра:

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \cdot \lg a(\text{Ag}^+) = 0,80 + 0,059 \cdot \lg 10^{-16} = -0,14 \text{ (В)}.$$

Следовательно, для реакции:  $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\downarrow\text{AgI} + \text{H}_2\uparrow$ , э.д.с. станет положительной:

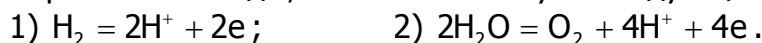
$$\Delta E = 0 - (-0,14) = 0,14 > 0,$$

а значит,  $\Delta G < 0$ , т.е. процесс окажется разрешенным с позиции термодинамики.

<sup>1</sup> Влияние температуры на значение  $E$  осуществляется через изменение величины  $E^0$  и второго слагаемого в формуле Нернста (аналогично влиянию  $T$  на величину  $\Delta G$  (раздел 2.2.1)).

## 5.1.7. ОВП ВОДЫ. УСТОЙЧИВОСТЬ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Для понимания многих редокс-процессов в водных растворах нужно учитывать влияние pH на ОВП воды, т.е. на величину  $E$  следующих полуреакций:



При условии равенства **парциальных** давлений  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  по 1 атм. зависимость потенциалов приведенных полуреакций от pH выразится формулами:

$$E_1 = E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) + 0,059 / 2 \cdot \lg a^2(\text{H}^+) = E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) - 0,059 \cdot \text{pH},$$

$$E_2 = E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + 0,059 / 4 \cdot \lg a^4(\text{H}^+) = E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Подставляя стандартные значения pH (0, 7 и 14) в эти формулы, получим **стандартные** величины ОВП воды в кислой, нейтральной и щелочной средах:

| pH                | 0    | 7     | 14    |
|-------------------|------|-------|-------|
| $E_1^0, \text{В}$ | 0    | -0,41 | -0,83 |
| $E_2^0, \text{В}$ | 1,23 | 0,82  | 0,40  |

Очевидно, в нестандартных условиях, т.е. при других (промежуточных) значениях pH, величины  $E_1$  и  $E_2$  будут тоже соответственно промежуточными.

Подчеркнем, что ионы термодинамически не стойки к окислению водой, если их ОВП ниже  $E_1$ . К таким частицам относятся  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  и др. При растворении в воде солей, содержащих эти ионы, они **восстанавливают водород**  $\text{H}_2\text{O}$ , переходя в более устойчивые в водных растворах частицы:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  и т.д.

С другой стороны, ионы, имеющие потенциал выше  $E_2$ , должны **окислять молекулы воды** с выделением  $\text{O}_2$ . Это происходит в случае, например, катионов:  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  и анионов:  $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ . Но иногда из-за кинетических затруднений **скорость** окисления воды низка, как, например, в растворе  $\text{KMnO}_4$ .

Итак, частицы будут устойчивы, если их значения  $E$  лежат в области стабильности:  $E_1 < E < E_2$ . Исключение составляют вещества с **промежуточной** степенью окисления атомов, склонные в водных растворах к **дисмутации** (т.е. к самоокислению-самовосстановлению).

## 5.2. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Электрохимия** – раздел химии, в котором изучаются процессы, идущие с выделением или поглощением **электрической** энергии. Они осуществляются в гальванических элементах или электролизерах соответственно.

## 5.2.1. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

В лабораторных условиях экспериментальные топливные элементы имели к.п.д. 80–90%.

З. Поллер

**Гальванический элемент** (ГЭ) – это устройство, позволяющее получать электрическую энергию из **химической**, как результат протекания редокс-реакции. Подчеркнем, что если при обычной ОВР (например, в растворе) химическая энергия сразу превращается в тепловую, то при работе ГЭ, благодаря **разделению** процессов окисления и восстановления, она переходит вначале в электрическую.

Этот переход используется на практике при эксплуатации химических источников тока: аккумуляторов, батареек, топливных элементов и др.

ГЭ получают, соединяя металлы **двух электродов**, имеющих **разные** потенциалы, проводником **первого** рода – металлическим проводом, а их растворы про-

водником **второго** рода – электролитическим ключом<sup>1</sup>. При этом образуется замкнутая электрическая цепь и по металлическому проводу из-за разности потенциалов электродов ( $\Delta E$ ) течет ток силой:  $I = \Delta E / R$ , где  $R$  – сопротивление провода.

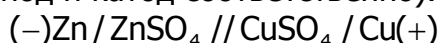
При протекании тока идут те же процессы, что и при **формировании** ДЭС на электродах, т.к. равновесие на них все время нарушается **утечкой электронов** с электрода более отрицательно заряженного (анода) и **приходом** их на электрод с более положительным потенциалом (катод) [11].

Разность потенциалов, то есть э.д.с. гальванического элемента, определяется по формуле:  $\Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$ . Следует подчеркнуть, что **при работе** ГЭ значение его э.д.с. (т.н. **стационарная** разность потенциалов) ниже, чем равновесная (имеющая место при разомкнутой цепи). Если же ток, протекающий в ГЭ, бесконечно мал, то стационарные потенциалы близки к равновесным. В этом случае для расчета э.д.с. можно брать значения равновесных  $E$ , рассчитанные по формуле Нернста.

В процессе работы ГЭ вследствие расхода восстановителя (на аноде) и окислителя (на катоде) разность потенциалов постепенно снижается практически до нуля и электрический ток в цепи прекращается, т.е. система приходит в равновесие.

Рассмотрим работу ГЭ на следующих примерах.

а). **Элемент Даниэля-Якоби**. Он состоит из цинкового и медного электродов (анод и катод соответственно). Условное изображение этого ГЭ:



(отметим, что первым и со знаком минус записывают электрод с менее положительным (более отрицательным) потенциалом, т.е. анод). Значение э.д.с. данного ГЭ:

$$\Delta E = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}), \quad \text{где}$$

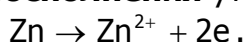
$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,029 \lg a(\text{Cu}^{2+}), \quad (13),$$

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + 0,029 \lg a(\text{Zn}^{2+}). \quad (14).$$

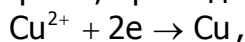
Возьмем в качестве исходного состояния гальванического элемента **стандартные условия**, т.е.  $a(\text{Cu}^{2+}) = a(\text{Zn}^{2+}) = 1$  моль/л и  $T=298\text{K}$ . Тогда:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ (В)}.$$

При замыкании цепи **электроны** переходят (по проводу) с цинковой пластинки на медную, **нарушая равновесие**, установившееся при разомкнутой цепи. Поэтому (для **восполнения** утечки **e**) на аноде идет **окисление** цинка:



А электроны, пришедшие на катод, **восстанавливают**  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности меди:



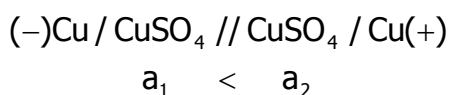
поэтому новые частицы  $\text{Cu}^{2+}$  (из раствора) присоединяются к медной пластинке.

Таким образом, при протекании электротока в цепи **снижается** концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  из-за их восстановления на катоде (следовательно, в соответствии с формулой (13)  $E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$  становится **менее положительным**). А также растворяется цинковая пластинка (в результате чего **растет** концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  и, значит,  $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$  принимает **менее отрицательные** значения – см. формулу (14)). Вот почему в ходе работы ГЭ величина его э.д.с. постепенно снижается до нуля.

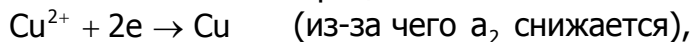
б). **Концентрационный элемент**. Так называют ГЭ, работающий благодаря **разности концентраций**, точнее, **активностей** частиц растворов двух электродов, а их **природа** и **качественный** состав растворов может быть одинаков.

Например, рассмотрим работу концентрационного ГЭ на основе медных электродов:

<sup>1</sup> Электролитический ключ – это П-образная трубка, заполненная раствором электролита (чаще KCl).



Согласно формуле Нернста потенциал **положительнее** у электрода с большей активностью  $Cu^{2+}$  ( $a_2$ ), т.е. он является катодом. Поэтому при замыкании цепи электроны перетекают на него, нарушая равновесие на обоих электродах, и, как следствие, вызывая химические процессы **восстановления** на катоде:



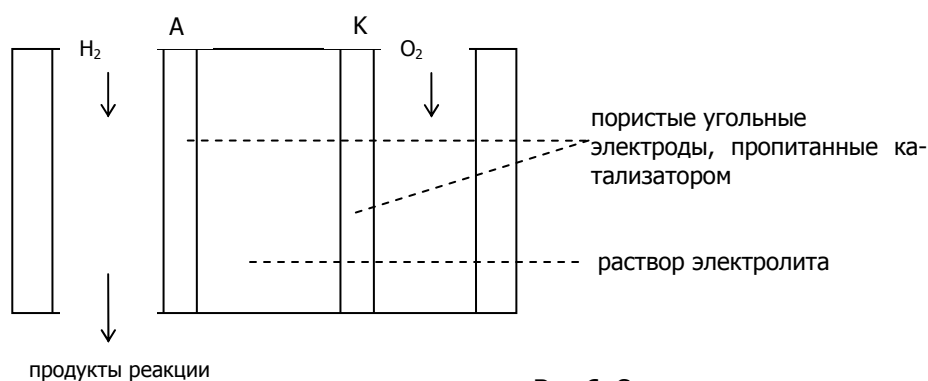
и **окисления** на аноде:  $Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$  (как результат,  $a_1$  растет).

Значение э.д.с. такого ГЭ рассчитывается по формуле:

$$\Delta E = E^0(Cu^{2+} / Cu) + 0,029 \lg a_2 - E^0(Cu^{2+} / Cu) - 0,029 \lg a_1 = 0,029 \lg(a_2 / a_1).$$

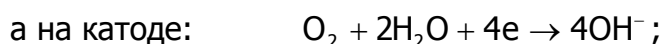
Следовательно, концентрационный элемент работает до **выравнивания** активностей ионов в жидких фазах электродов.

**в). Топливный элемент.** Иногда в ГЭ используется принцип **подачи** реагентов по мере их расходования. Такие элементы могут работать долгое время и называются электрохимическими генераторами, к ним относятся, в частности, и топливные



**Рис.6.** Схема топливного элемента

элементы (ТЭ). Они обладают особенно высоким к.п.д. преобразования химической энергии в электрическую. Из ТЭ наиболее перспективными считаются те, что основаны на каталитическом окислении  $H_2$  кислородом с образованием воды (рис. 6). В них на аноде протекает реакция:

$$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e,$$


Значение к.п.д. такого ТЭ значительно выше, чем при обычном сжигании  $H_2$  в  $O_2$ .

### 5.2.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Сегодня электроорганика представляет собой такую область химии, многообразие реакций в которой распространилось уже до необозримых пределов,... каждое органическое соединение может быть окислено или восстановлено электрохимическим путем.

З. Поллер

**Электролизом** называют совокупность процессов, протекающих на электродах при прохождении электротока (от **внешнего** источника) через раствор или расплав электролита. Эти процессы осуществляются в специальных устройствах – **электролизерах**. Подчеркнем, что в них идут реакции, **обратные** тем, что имеют место в ГЭ, а именно: электроэнергия внешнего источника тока, под действием которого протекает редокс-процесс, превращается в ходе этого процесса в химическую энергию, **аккумулируемую** в его продуктах.



Отметим, что редокс-действие электротока от **внешнего** источника может быть сильнее, чем **химических** окислителей и восстановителей. Поэтому в принципе любую ОВР, протекающую в ГЭ, можно осуществить в противоположном направлении, если приложить встречную э.д.с., превышающую  $\Delta E$  гальванического элемента и таким образом ГЭ превратить в электролизер.

(Внешний источник тока как бы выполняет функцию насоса, который **«на- сильно»** перекачивает электроны в направлении, обратном направлению **самопроизвольного** перемещения **e** в гальваническом элементе; причем в ходе электролиза образуются продукты, являющиеся исходными **рабочими** веществами в ГЭ.)

Как и в ГЭ, в электролизере восстановление идет на катоде, а окисление – на аноде, но отличие состоит в том, что при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно. Однако и в ГЭ, и в электролизере к **катоду** перемещаются **катионы** электролита, а к **аноду** – его **анионы**.

На характер процессов при электролизе большое влияние оказывают следующие факторы: состав электролита, природа растворителя, материал электрода и режим электролиза (напряжение, сила тока, температура и др.).

Так, электролиз расплава и раствора одного и того же вещества может протекать различно из-за наложения **сольватирующего** эффекта растворителя и вследствие **конкуренции** с его частицами. Причем **на катоде**, как правило, разряжаются частицы с **более высоким** ОВП (в частности, ионы металлов, стоящих в ряду напряжений правее), а **на аноде** – частицы с **более низким** ОВП (обычно это бескислородные<sup>1</sup> анионы).

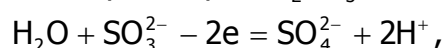
Например, при электролизе раствора KI на катоде восстанавливаются молекулы воды с выделением газа H<sub>2</sub> (ибо  $E^0(K^+ / K) = -2,93$  В, а  $E^0(H_2O / H_2) = -0,41$  В). На аноде же образуется I<sub>2</sub>, поскольку потенциал окисления I<sup>-</sup> ( $E^0(I_2 / I^-) = 0,53$  В) ниже, чем потенциал окисления воды в нейтральной среде ( $E^0(O_2 / H_2O) = 0,82$  В).

Однако и анионы Br<sup>-</sup> ( $E^0(Br_2 / Br^-) = 1,07$  В) и даже Cl<sup>-</sup> ( $E^0(Cl_2 / Cl^-) = 1,36$  В) тоже окисляются на аноде, причем не только в кислых, но и в нейтральных растворах, что выглядит аномальным, если сравнивать со стандартными ОВП воды.

Эта аномалия объясняется значительным **тормозящим** действием (отрицательный катализ) материала анода (в частности, платины) на процесс выделения O<sub>2</sub> (но не Cl<sub>2</sub> или Br<sub>2</sub>); поэтому требуется приложить **дополнительное** напряжение, т.н. **перенапряжение** [7], чтобы окислялись частицы воды (до O<sub>2</sub>). (Однако при очень низких концентрациях хлорид-ионов (при достаточном напряжении) на аноде образуется, в основном, O<sub>2</sub>. Почему?)

В случае раствора CuSO<sub>4</sub> на катоде восстанавливается медь ( $E^0(Cu^{2+} / Cu^0) = 0,34$  В, т.е. **выше**, чем у воды), а на аноде окисляется H<sub>2</sub>O с выделением O<sub>2</sub> [7]. Ибо потенциал окисления воды **ниже**, чем большинства **кислородосодержащих** анионов, в которых ц.а. находится в **высшей** ст.ок. (В частности, сульфат-ионы окисляются (до S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) лишь при  $E^0 = 2,01$  В.)

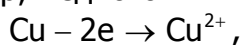
Очевидно, если в анионе соли ц.а. не в высшей ст.ок. и его ОВП **менее положителен**, чем у воды, то в этом случае окисляется данный анион. Например, при электролизе раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> на аноде идет процесс:



<sup>1</sup> Исключение составляют фторид-ионы, поскольку  $E^0(F_2/F^-) = 2,87$  В, что значительно выше, чем потенциал окисления воды даже в кислой среде (1,23 В).

т.к.  $E^0(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) = 0,17 \text{ В}$  даже в кислой среде, в которой ОВП воды равен 1,23В.

Рассмотрим электролиз с т. н. **растворимым** анодом. Если анод, изготовлен из достаточно активного металла и если потенциал окисления этого металла **ниже**, чем потенциал разряда частиц раствора, то происходит **растворение анода**, например, медного:



поскольку  $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0)$  меньше, чем потенциал даже иодида (наиболее легко окисляемого из галогенид-ионов – их  $E^0$  приведены выше в тексте данного раздела).

**Количественно** процессы электролиза характеризуются законами Фарадея, которые в обобщенном виде можно записать так:  $\Delta m = fM \cdot I\tau / F$ ,

То есть масса соединения ( $\Delta m$ ), окисленного или восстановленного на электродах, пропорциональна количеству электричества ( $I\tau$ ), прошедшему через раствор, и мольной массе эквивалентов вещества ( $fM$ ).

Электролиз имеет большое практическое значение: используется для синтеза  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , гидроксида натрия, пероксидных соединений и др.; а также для получения и рафинирования (очистки) металлов [7].

С помощью электролиза осуществляют декоративные и защитные покрытия металлических изделий, изготавливают точные металлические копии с рельефных предметов и т.д. Большое значение приобретает электрохимическая обработка металлов (например, **электрохимическими** «сверлами» или «пилами» [7]).

Отметим, что, используя электролиз, можно окислять (или восстанавливать) даже вещества, присутствующие в системе в виде осадка, добавляя в электролизер соединения, которые могут играть роль **передатчиков** электронов, как, например,  $\text{KIO}_3$ .

Ионы  $\text{IO}_3^-$  превращаются на аноде в  $\text{IO}_4^-$ , которые затем **окисляют** малорастворимое вещество (восстанавливаясь им снова до  $\text{IO}_3^-$ ).

#### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Окислительно-восстановительные реакции. От каких английских слов образовалось название процессов «редокс-»? Уравнена ли ОВП:  $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ?
2. Степень окисления. Почему ст.ок. часто путают с валентностью? Эффективный заряд атома в соединении. Может ли эффективный заряд на атоме элемента в ходе реакции расти, в то время как его степень окисления уменьшается?
3. Меняется ли ст.ок. и эффективный заряд атомов Э при протекании процессов:
  - а)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ ,
  - б)  $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ?
 К какому типу реакций относятся данные взаимодействия?
4. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Поясните его название. Как по значению ОВП можно предсказать поведение веществ в ОВП?
5. Каков механизм возникновения двойного электрического слоя при погружении платиновой пластинки в воду? в раствор сульфата железа(II)? в раствор хлорида железа(III)? В каком случае потенциал будет положительнее?
6. Почему  $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$  много отрицательнее, чем  $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$ , хотя значения первого потенциала ионизации их атомов и энергии гидратации ионов близки?
7. Может ли возникнуть ДЭС на границе жидкость–жидкость, газ–жидкость, газ–газ, твердое–твердое? Поясните на примерах.
8. Можно ли для создания СВЭ брать 1М  $\text{HCl}$  или 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Почему?

9. Всегда ли: а) металл вытесняет другой металл, если стоит левее его в данном ряду, б) металл вытесняет водород из растворов кислот, если стоит левее его, и не вытесняет, если правее? Поясните на конкретных примерах.
10. Э.д.с. редокс-процессов. Покажите расчетом, может ли железо восстановить кадмий из водного раствора его соли практически полностью.
11. Какие восстановители или окислители и в какой среде нужно использовать для перевода:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ ,  $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ ?
12. Чем объяснить рост неустойчивости веществ, склонных к дисмутации (например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), с повышением концентрации их раствора.
13. Почему  $E^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,53 \text{ В}$ , а  $E^0(\text{I}_2 / \text{I}_3^-) = 0,55 \text{ В}$ ? ( $\text{I}_3^-$  – это ассоциат  $\text{I}_2 \cdot \text{I}^-$ .)
14. Оценить коэффициент активности ионов цинка в 0,065M  $\text{ZnSO}_4$ , если электродный потенциал цинковой пластинки, опущенной в этот раствор, равен  $-0,80 \text{ В}$ .
15. В чем причина снижения э.д.с. в ходе работы гальванического элемента? При каких условиях эта система будет находиться в равновесном состоянии?
16. Почему в водном растворе проводимость  $\text{H}^+$  максимальна среди катионов, а солей калия выше, чем лития (хотя радиус  $\text{K}^+ \sim$  в 2 раза больше, чем у  $\text{Li}^+$ )?
17. Как изменяется в ходе электролиза pH растворов:  $\text{Na}_2\text{S}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{NaOH}$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{K}_2\text{F}_2$ ;  $\text{KI}$ ;  $\text{ZnCl}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , – с инертным анодом? с растворимым? Почему?

## 6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Исследование комплексных веществ – это Ренессанс неорганической химии.

Д.В. Корольков

Многообразие **комплексных соединений** (КС) поистине безгранично – от сравнительно простых ионов аммония до сложнейших молекул витамина  $\text{B}_{12}$ . С участием КС протекают жизненно важные процессы: дыхание, фотосинтез в растениях, переводение  $\text{N}_2$  в формы, которые усваиваются живыми организмами и др.

Современная химическая промышленность широко использует КС в качестве катализаторов в производстве кислот, при переработке нефти, для синтеза полимеров. Химические методы извлечения большинства металлов из руд связаны с образованием растворимых, низкоплавких или летучих КС. С применением их связана возможность получения многообразных лаков, красок, электрохимических покрытий, фотоматериалов, надежных средств переработки и консервирования пищи и т.д.

За последнее столетие химия КС из узкой и ограниченной области выросла в наиболее развивающийся в настоящее время раздел неорганической химии.

### 6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные вещества во многих отношениях проявляют известные черты аналогии с соединениями углерода.

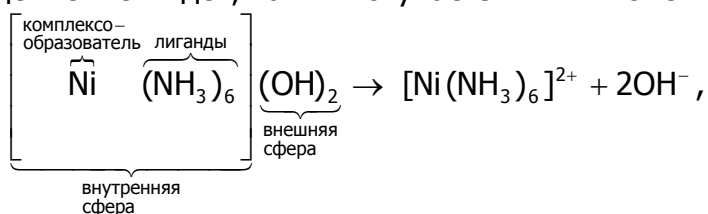
Л.А. Чугаев

К **комплексным** относят вещества, имеющие в узлах кристаллической решетки агрегаты атомов (**комплексы**<sup>1</sup>), способные к самостоятельному существованию в растворе, т.е. диссоциирующие на составляющие их частицы лишь в небольшой степени (по типу слабых электролитов).

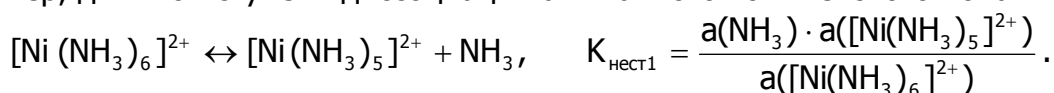
<sup>1</sup> Термин «комплекс» произошел от латинского «complex» – сложный.

Комплекс состоит из центрального атома (ц.а.), являющегося **комплексообразователем**, который окружен определенным числом других частиц, называемых **лигандами** (они обозначаются латинской буквой L). В качестве лигандов чаще выступают анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.) или нейтральные молекулы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.).

Комплекс (т.е. центральный атом с окружающими его лигандами) иначе называют **внутренней** сферой. Ее заряд определяется алгебраической суммой зарядов ц.а. и координированных с ним L. Для компенсации заряда внутренней сферы формируется т.н. **внешняя** сфера<sup>1</sup>. Ее составляют ионы, связанные **не** непосредственно с ц.а., а через лиганды, причем **ионной** связью. Вследствие чего диссоциация КС с их отщеплением идет, как и в случае **сильных** электролитов, нацело:



В то же время L связаны с ц.а. преимущественно **ковалентной** связью, именно поэтому внутренняя сфера (комплекс) диссоциирует по типу **слабого** электролита. Причем процесс идет по ступеням, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия, называемой **ступенчатой константой нестойкости**  $K_{\text{нест.}i}$ . Например, для 1-ой ступени диссоциации аммиачного комплексного иона никеля:



**Общая** константа нестойкости<sup>2</sup> равна произведению  $K_{\text{нест.}i}$  **всех** ступеней диссоциации **внутренней** сферы. Ее выражение для нашего примера следующее:

$$K_{\text{нест}} = \frac{a(\text{Ni}^{2+}) \cdot a^6(\text{NH}_3)}{a\left[ \left[ \text{Ni} \left( \text{NH}_3 \right)_6 \right]^{2+} \right]}$$

Почти каждый элемент таблицы Д.И. Менделеева может сформировать КС. Причем типичные М дают преимущественно **катионные** комплексы (в частности,  $\left[ \text{Ni} \left( \text{NH}_3 \right)_6 \right]^{2+}$ ), типичные неметаллы – **анионные** ( $\left[ \text{PF}_6 \right]^-$ ). Амфотерные же Э (например, алюминий) образуют и **те** ( $\left[ \text{Al} \left( \text{H}_2\text{O} \right)_6 \right]^{3+}$ ), и **другие** ( $\left[ \text{Al} \left( \text{OH} \right)_6 \right]^{3-}$ ).

Отметим, что часто отождествляют понятия «комплексные соединения» и «координационные вещества», но последнее шире первого. **Координационными** называют соединения, в кристаллической решетке которых нет отдельных молекул, а каждый атом (или группа атомов) связаны с соседними атомами (или группами атомов) **одинаковым** типом ХС: ионной (в NaCl), ковалентной (в алмазе) или металлической (в Al). Таким образом, хлорид натрия, алмаз и алюминий относятся к координационным веществам, но не являются комплексными; а  $\text{K}_3\left[ \text{Fe} \left( \text{CN} \right)_6 \right]$  не только координационное соединений (с ионной решеткой), но и комплексное, т.к. при растворении его в воде агрегаты  $\left[ \text{Fe} \left( \text{CN} \right)_6 \right]^{3-}$  диссоциируют лишь в небольшой степени.

<sup>1</sup> В зависимости от природы **внешней** сферы КС могут быть солями, кислотами или основаниями.

<sup>2</sup> В литературе (в соответствии с рекомендацией ИЮПАК) чаще используют константы **образования** комплексов или константы их **устойчивости** ( $K_{\text{уст.}}$ ); очевидно,  $K_{\text{уст.}} = 1/K_{\text{нест.}}$ .

## 6.2. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО И КООРДИНАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ

Число атомов, непосредственно связанных с комплексообразователем, называется его **координационным числом** (к.ч.). Известны значения к.ч. от 1 до 12.

Примером, когда к.ч. = 1, может служить ассоциат  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ , в незначительной степени диссоциирующий на ионы в водном растворе. Чаще встречаются комплексы со значением к.ч., соответствующим наиболее **симметричной** конфигурации: 2 (линейная), 4 (тетраэдрическая или квадратная) и 6 (октаэдрическая).

Величина к.ч. определяется также природой ц.а. и лигандов. Так, из-за влияния **стерических** (пространственных) факторов значение к.ч. растет с увеличением радиуса ц.а.:  $[\text{BF}_4]^-$ , но  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ; и с уменьшением размера L:  $[\text{AlI}_4]^-$ , но  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ .

Кроме того, величина к.ч. обычно тем выше, чем больше **заряд комплексообразователя**, т.к. при этом растет его способность удерживать вокруг себя большее число лигандов. Например:  $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

Напротив, к.ч. снижается с увеличением **заряда L** из-за роста межлигандного отталкивания, поэтому незаряженные лиганды присоединяются к комплексообразователю в большем количестве, чем заряженные:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , но  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

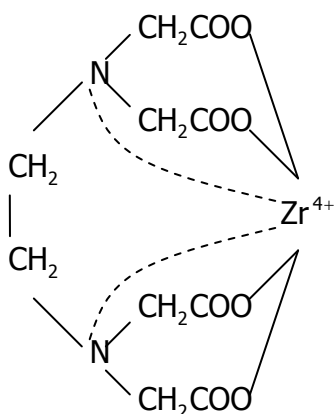


Рис.7. Формула ЭДТА циркония.

(рис. 7). Такие комплексы, когда L замыкает на ц.а. более 1 цикла называют хелатными (клешневидными). Очевидно: чем выше дентантность L, тем прочнее его связь с ц.а. (т.е. меньше величина соответствующей  $K_{\text{нест.}}$ ).

## 6.3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КС

То, что уже добыто в науке при содействии и влиянии теории Вернера, обеспечивает за ней право считаться одним из крупнейших завоеваний, сделанных за последнее время в области минеральной химии.

Л.А. Чугаев

Теория А. Вернера возникла в конце XIX в., обобщив многочисленные экспериментальные результаты по комплексообразованию. Эта теория рассматривает формирование комплексов как результат **электростатического** притяжения центрального атома и лигандов, при этом связи между ними могут создаваться как за

счет **главных** валентностей ц.а. (благодаря ним образуются и некомплексные соединения), так и **побочных**<sup>1</sup> – они возникают лишь при формировании КС.

В современной науке химическая связь в комплексах рассматривается с позиций МВС, ММО [2] и теории кристаллического<sup>2</sup> поля (ТКП).

### 6.3.1. КС С ПОЗИЦИИ МВС

Основные положения МВС в приложении к комплексным соединениям:

1). **Все**  $\sigma$ -связи между ц.а. (чаще катионом) и L (анионами или нейтральными молекулами) осуществляются по **донорно-акцепторному** механизму (ДАМ), при этом ц.а. выполняет, как правило, роль акцептора.

2). Орбитали центрального атома, участвующие в  $\sigma$ -перекрывании, подвергаются **гибридизации** (раздел 3.3), тип которой зависит от природы ц.а. и его координационного числа.

3). Часто  $\sigma$ -связь **упрочняется**  $\pi$ -ХС, тоже образуемой по ДАМ. При этом ц.а. может выполнять функцию донора или акцептора.  **$\pi$ -Акцепторами** обычно бывают элементы **начала** периодов (или середины их, но в **высокой** ст.ок.) и поэтому имеющие достаточно **свободных орбиталей** на валентном уровне. Они дают **особенно прочные** комплексы с L  $\sigma$ -донорного- $\pi$ -**донорного** типа, например, с фторид-ионами. Так, в комплексе  $[\text{NiF}_6]^{2-}$ , благодаря такой повышенной прочности связей, стабилизируется даже **не** характерная для Ni ст.ок.(+4).

Если ц.а. является элементом конца периода (или середины его, но в **низкой** степени окисления), то он имеет на валентном уровне **несвязывающие электронные пары** (НЭП). И значит, ц.а. может выступать в роли донора при образовании  $\pi$ -связи, поэтому он образует **особенно прочные** комплексы с L  $\sigma$ -донорного- $\pi$ -**акцепторного** типа, например, с цианид-ионами:  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (здесь Ni имеет **не** характерную для **сложных** веществ нулевую ст.ок.).

4). **Прочность**, а также **магнитные** свойства комплексов зависят от того, какие d-орбитали **внешние** (n) или **внутренние** (n-1) участвуют в гибридизации. В последнем случае, т.е. при формировании т.н. **внутриорбитальных** КС, электроны на (n-1)d-подуровне максимально спариваются, освобождая орбитали с наиболее возможной **низкой** энергией для образования ХС, поэтому комплекс получается особенно прочным. Зато магнитные свойства (из-за спаривания **e**) ослабевают или исчезают совсем в соответствии с формулой:  $\mu = \sqrt{k(k+2)}$ , где  $\mu$  – магнитный момент комплекса (в магнетонах Бора), а k – число неспаренных электронов. Поэтому внутриорбитальные КС называют также **низкоспиновыми** в отличие от **высокоспиновых** или внешнеорбитальных, при образовании которых используются nd-орбитали, т.е. **внешние**, а потому комплексы получаются менее устойчивыми (?).

Таким образом, МВС может **объяснить** магнитные свойства и геометрию комплексов, **качественно** охарактеризовать их прочность и, следовательно, реакционную способность. Однако этот метод имеет ряд недостатков:

- а) **не предсказывает** магнитные свойства КС и геометрию комплексов;
- б) не дает сравнительную **энергетическую** оценку разных конфигураций внутренней сферы КС, например, квадратной и тетраэдрической;
- в) не объясняет спектры КС (в частности, их **цвет**).

<sup>1</sup> На современном языке главные валентности, как правило, проявляются при образовании связей по обменному механизму, а побочные – по донорно-акцепторному.

<sup>2</sup> Эта теория впервые была применена в 1930 г. американскими физиками Х.А. Бете и Д.Ван Флеком для объяснения свойств **кристаллов**, отсюда ее название.

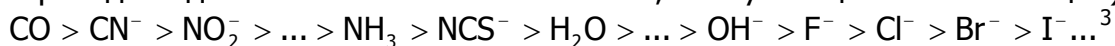
Эти вопросы в определенной степени решаются теорией кристаллического поля.

### 6.3.2. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

ТКП рассматривает **влияние** электростатического **поля лигандов** (как поля точечных зарядов) на энергетическое состояние электронов ц.а. В частности, под этим влиянием происходит **расщепление** d-орбиталей ц.а., т.е. они становятся **разными** по энергии. Характер и величина расщепления определяется **типом симметрии поля лигандов** (рис. 8). Так, в тетраэдрическом поле энергия межосевых d-орбиталей выше, чем осевых, а в октаэдрическом – наоборот [2]. Ибо чем **ближе** расположена орбиталь к L [2], тем большее **отталкивание** полем лигандов испытывают электроны, находящиеся на ней, и, значит, тем **выше** орбиталь по энергии.

Причем при переходе от тетраэдрического поля к октаэдрическому и затем к квадратному величина **расщепления** ( $\Delta$ ) орбиталей ц.а. становится больше, т.к. при этом усиливается **неравноценность** их расположения относительно лигандов.

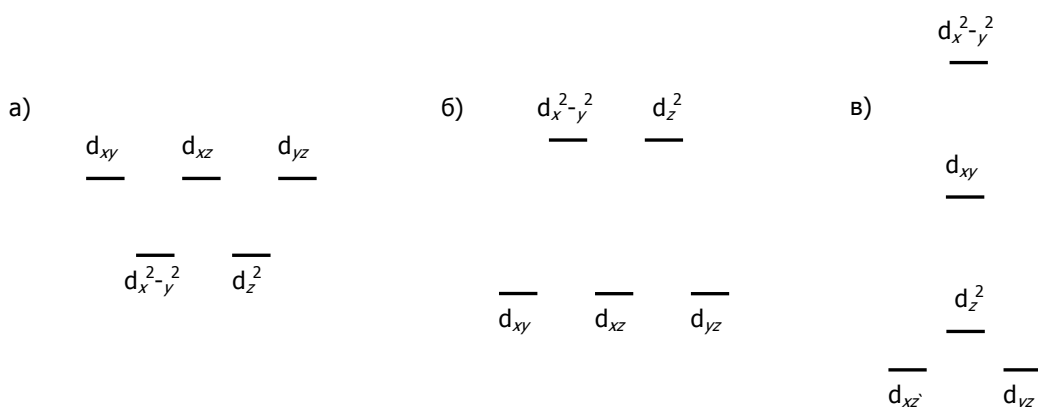
Кроме того,  $\Delta$  увеличивается как с ростом **заряда** ц.а.<sup>1</sup>, так и с повышением способности его орбиталей к **деформации** под действием поля L<sup>2</sup>. А также с **усилением** поля лигандов, что определяется положением L в т.н. спектрохимическом ряду (он справедлив для КС большинства элементов, выступающих в качестве ц.а.):



С позиции ТКП, если значение  $\Delta$  **меньше**, чем энергия межэлектронного отталкивания, то образуется **высокоспиновый** комплекс; при обратном их соотношении получается **низкоспиновый**, а значит, более **прочный**, т.к. в этом случае **большее** число электронов заселяют (спариваясь!) орбитали с **меньшей** энергией. Такая дополнительная энергия, упрочняющая комплекс, называется **энергией стабилизации полем лигандов** (ЭСПЛ).

Подчеркнем, что если величина расщепления d-орбиталей ц.а. данного КС равна кванту **видимого** света, то соответствующие электронные переходы обеспечивают **окрашенность** этого КС.

Используя ТКП, можно также объяснить, почему  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  имеет тетраэдрическую конфигурацию и обладает парамагнитными свойствами, в отличие от диамаг-



**Рис.8.** Расщепление d-орбиталей по энергии в полях разной симметрии: а) в тетраэдрическом; б) в октаэдрическом; в) в квадратном.

<sup>1</sup> Это объясняется большим электростатическим взаимодействием ц.а. с лигандами, хотя есть исключения. Так,  $[\text{CuCl}_2]^-$  прочнее, чем  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ :

<sup>2</sup> Способность АО к деформации тем выше, чем больше радиус атома и чем сильнее проявляется в нем эффект ЭАНЭУ (раздел 3.1.4), т.е. чем больше **номер периода** элемента в таблице Менделеева.

<sup>3</sup> В зависимости от природы ц.а. этот ряд может нарушаться, в частности, гидроксид-ион иногда стоит правее фторид-иона.

нитных  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , имеющих форму квадрата; или почему  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  - парамагнитен, а  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  - нет. Сделайте это сами, используя диаграммы на рис. 8.

### 6.3.3. ТРАНС-ВЛИЯНИЕ

Устойчивость комплекса определяется не только прочностью связей в нем (см. основные положения МВС) и величиной  $\Delta$  (что объясняет ТКП), но зависит также от взаимного **влияния** лигандов. Наиболее общее проявление этого – т.н. эффект транс-влияния, открытый И.И. Черняевым в 1926 г.

Данный эффект заключается в том, что в октаэдрических и квадратных комплексах с **разными** лигандами действие одного L на прочность связи ц.а. с другим, находящимся в **транс**-положении (линейный фрагмент в комплексе), больше, чем с лигандом в **цис**-положении (угловой фрагмент). (В структурной формуле комплекса платины(II) на рис. 9а транс-положение молекулы  $\text{NH}_3$  по отношению к хлорид-иону обозначено буквой «т», а цис-положения - «ц»; аналогично обозначено положение анионов хлора относительно  $\text{NH}_3$  на рис. 9в.)

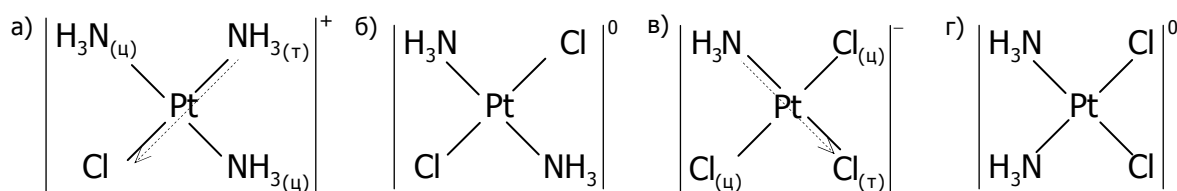
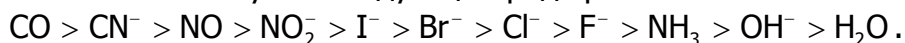


Рис.9. Графические формулы комплексов платины (II).

Экспериментально получен следующий ряд транс-влияния:



Каждый член этого ряда увеличивает прочность связи ц.а. с **лигандом** в транс-положении, если этот L стоит левее в ряду, и уменьшает, если правее.

Транс-влияние одного лиганда (например,  $\text{Cl}^-$ ), ослабляющее связь ц.а. с другим L (например,  $\text{NH}_3$ ) в транс-положении, объясняется **поляризующим** действием первого лиганда или наличием  $\pi$ -**дативной**<sup>1</sup> ХС ц.а. с этим L. В результате чего наблюдается смещение к нему электронной плотности, и поэтому связь со вторым лигандом, становясь менее электрононасыщенной, ослабевает.

Так, в комплексе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$  (рис. 9а) связь  $\text{Pt} - \text{NH}_3(\text{т})$  ослаблена из-за **транс-влияния** (оно изображено стрелкой)  $\text{Cl}^-$ , который стоит в ряду левее аммиака. Поэтому в реакции данного КС с хлорид-ионами идет замещение молекул  $\text{NH}_3$  в транс-положении к  $\text{Cl}^-$  с образованием трансдихлородиаминоплатины(II) (рис. 9б).

В случае другого комплекса (рис. 9в) из-за более слабого транс-влияния  $\text{NH}_3$  по сравнению с  $\text{Cl}^-$ , связь  $\text{Pt} - \text{Cl}(\text{т})$  прочнее, чем  $\text{Pt} - \text{Cl}(\text{ц})$ , и поэтому при введении в систему аммиака идет замещение  $\text{Cl}^-$  в цис-положении с образованием цисдихлородиаминоплатины(II) – ее формула на рис. 9г.

### 6.3.4. КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСА. ЦИС-ЭФФЕКТ

Внутренняя сфера КС характеризуется также кинетической устойчивостью, которая определяется **скоростью** обмена лигандами. Если скорость достаточно вели-

<sup>1</sup> Донорно-акцепторная связь называется  $\pi$ -дативной, если донором электронной пары является ц.а.



ка, то комплекс называется **лабильным**; если мала – то **инертным**. Причем термодинамически устойчивые комплексы могут быть лабильными, а неустойчивые – инертными. Ибо устойчивость определяется величиной энергии Гиббса, а лабильность – энергией активации или энтропийным фактором (см. раздел 2.3.4).

Исследование кинетики реакций замещения лигандов привело А.А. Гринберга и Ю.И. Кукушкина к открытию **цис-эффекта**. Этот эффект проявляется в том, что, например, при взаимодействии тетрахлороплатинат(II)-иона  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  с аммиаком скорость введения **первой** молекулы  $\text{NH}_3$  с образованием  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$  (рис. 9в) меньше, чем скорость введения **второй** (продукт –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (рис.9г)).

Очевидно, введение первой молекулы аммиака из-за появляющейся при этом **ассиметрии** электронной плотности в комплексе (рис. 9в) снижает энергию активации для процесса замещения второго хлорид-иона.

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Простые, двойные и комплексные соли? К каким соединениям относятся кристаллогидраты? Появится ли красное окрашивание при действии роданида аммония на растворы: а)  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ? б)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?
2. Обязательно ли наличие внешней сферы КС? Приведите примеры, иллюстрирующие зависимость значения к.ч. центрального атома от его ст.ок.. Почему  $\text{Co}^{2+}$  имеет разные к.ч. в аквакомплексе и в роданидном КС?
3. Электропроводность раствора вещества состава  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CNS} \cdot 5\text{NH}_3$  соответствует его диссоциации на 3 частицы. Запишите формулу данного вещества как КС, дайте его название и приведите выражение  $K_{\text{нест}}$  (первой и общей).
4.  $E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,7996 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}) = 0,3730 \text{ В}$ . Какова  $K_{\text{нест}}$  комплекса?
5. Гидролиз какого вещества (почему?) протекает в большей степени:  $\text{KCN}$  или  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{CuCl}_2$  или  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ? Что получится при добавлении к раствору  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  равного количества  $\text{AgNO}_3$ ?  $\text{HCl}$ ?  $\text{H}_2\text{S}$ ? Почему?
6. Почему гидроксид меди в отличие от  $\text{CuS}$  растворяется в конц. $\text{NH}_3$ ?
7. Что происходит при прокаливании  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ? при их растворении в воде? при подкислении их растворов? при подщелачивании?
8. Какие свойства КС не может объяснить МВС? Как это решается в рамках ТКП?
9. От чего зависит величина расщепления по энергии d-орбиталей центрального атома в комплексе? Почему она растет при переходе от тетраэдрического окружения к октаэдрическому и затем к квадратному?
10. Как с позиций ТКП объяснить, что константа нестойкости комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $7,8 \cdot 10^{-6}$ ) много больше, чем для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $7,1 \cdot 10^{-36}$ )?
11. Сравните прочность и оцените магнитные свойства частиц:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Определите высоко- или низкоспиновым является комплекс  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ , если  $\mu = 3,2$ . Можно ли получить диамагнитное КС никеля(II)?
12. Почему  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  имеет тетраэдрическую конфигурацию в отличие от квадратных частиц:  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ? Чем можно объяснить, что растворы, содержащие ванадий(II), окрашены в голубой цвет, а ванадий(III) – в зеленый?
13. Почему фторидные комплексы марганца(II) и железа(III) имеют октаэдрическую конфигурацию, а хлоридные – тетраэдрическую?
14. Какая из теорий ХС является наиболее общей? В чем это выражается?

15. Реакционная способность КС. Какие параметры ее определяют? Транс-влияние.  
 16. Лабильные и инертные комплексы. Цис-эффект.

## 7. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

М.В. Ломоносов впервые установил, что растворы замерзают (кристаллизуются) при более низкой температуре, чем растворитель. Он... открыл охлаждающие смеси.

Г.П. Хомченко

Свойства растворов, которые определяются **не** природой частиц растворенного вещества, а их **концентрацией**, называют **коллигативными** (т.е. общими). К ним относятся давление пара над раствором и осмотическое давление.

### 7.1. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

**Осмоз** – это **избирательная** диффузия<sup>1</sup> частиц через полупроницаемую перегородку, разделяющую две жидкости, например, водный раствор и воду.

Полупроницаемой называется перегородка, которая пропускает через себя частицы **одного** сорта, например, только растворенного вещества или только воды (чаще последнее, т.к. молекулы  $H_2O$  обычно меньше по размерам).

И очевидно, чем больше активность воды, тем выше скорость ее диффузии через перегородку. Поскольку  $a(H_2O)$  в **чистой** воде выше, чем **в растворе**, то скорость ее перехода в раствор будет больше, чем из раствора. А разность этих скоростей, т.е. **скорость осмоса**, определится разностью  $a(H_2O)$  на поверхностях указанных двух жидких фаз, прилегающих с разных сторон к перегородке.

Если **к раствору** приложить внешнее давление, то это увеличит скорость диффузии воды через перегородку **из раствора**. И значит, можно создать давление, при котором скорости переходов  $H_2O$  в обоих направлениях станут равными, и тем самым остановить осмос. Таким образом, **осмотическое давление** ( $\pi$ ) можно определить как давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратить осмос молекул растворителя (в частности, воды) в этот раствор.

По закону Вант-Гоффа:  $\pi = CRT$ . Это выражение аналогично формуле Клапейрона-Менделеева ( $p = CRT$ ) не случайно, поскольку  $\pi$  численно равно давлению, которое оказывали бы частицы растворенного вещества, если бы в виде газа занимали объем данного раствора при той же  $T$ .

Благодаря осмосу, происходят многие процессы в природе: вода из почвы перемещается в корни и листья, питательные вещества через мембраны поступают в клетки, а продукты распада выводятся из них; бактерии на поверхности посоленного мяса или засахаренных продуктов теряют воду, сморщиваются и погибают.

### 7.2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД РАСТВОРОМ

Над **водным** раствором твердого нелетучего вещества пар состоит только из молекул  $H_2O$ . Однако давление этого пара будет **меньше**, чем над чистой водой (при той же температуре). Это можно объяснить следующим.

<sup>1</sup> Диффузия – это самопроизвольное выравнивание концентраций благодаря тепловому движению.

В системе «чистая вода – пар» скорость выхода молекул из жидкой фазы в газовую ( $\bar{v}$ ) становится равной скорости их входа снова в жидкую ( $\bar{v}$ ) при определенном **равновесном** (т.е. при **насыщенном**) давлении пара  $p^0$ .

Если же в воде растворить вещество (нелетучее), то его частицы, равномерно распределившись по всему объему жидкой фазы, **займут часть мест** и на ее поверхности. Как следствие,  $\bar{v}$  уменьшится, а  $\bar{v}$  останется прежней, т.е. получим  $\bar{v} > \bar{v}$ . Поэтому часть пара сконденсируется и, значит, его новое равновесное давление над раствором будет **меньше**, чем над **чистым растворителем**.

Очевидно, чем больше концентрация растворенного вещества, тем ниже равновесное давление пара над раствором. Эта зависимость отражена в **законе Рауля**. **Одна** из его формулировок: **давление** пара над раствором нелетучего неэлектролита в летучем растворителе (например, сахара в воде) прямо пропорционально молярной доле растворителя. **Вторая** формулировка: **относительное понижение** давления пара над раствором (по сравнению с чистым растворителем) равно молярной доле растворенного неэлектролита:  $\Delta p / p^0 = \chi = n / (n + n^0)$ .

Давление пара над чистой водой, а значит, и над водным раствором зависит от температуры. Эту зависимость можно видеть на **диаграммах состояния** однокомпонентной системы (вода) и двухкомпонентной (раствор) – рис. 10 и 11.

### 7.3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Наука начинается с тех пор, как начинают измерять.

Д.И. Менделеев

#### 7.3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Каждая точка диаграммы состояния вещества или смеси соединений отвечает определенному состоянию системы при данных  $p$  и  $T$ . В частности, диаграмма показывает, какие фазы находятся в равновесии при данных параметрах:  $p$ ,  $V$ ,  $T$  и  $x$ , где  $x$  – это химический состав системы, т.е. одно или несколько веществ – **независимых** компонентов. Ими являются индивидуальные соединения, **наименьшее** число которых достаточно для образования **всех фаз** данной равновесной системы.

Так, в **двухфазной** системе «вода – лед» **один** компонент –  $H_2O$ ; а кристаллы хлорида натрия в контакте с насыщенным водным раствором этой соли и пар над ним представляют систему **трехфазную** (кристаллы, раствор, пар), но **двухкомпонентную** ( $NaCl$  и  $H_2O$ ). В последнем примере компонентами не могут быть ионы:  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  и др., т.к. компонент – это химически однородное вещество, которое можно выделить из системы, и оно будет существовать длительное время.

#### 7.3.2. ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА

Диаграмма состояния однокомпонентной системы, например, воды (рис. 10) отражает зависимость ее агрегатного состояния от температуры и давления, причем линии АВ, АС и АД делят диаграмму на три поля: I (его точки отражают **твердое** состояние воды), II (**жидкое** состояние) и III (**газообразное**).

Линия АВ, разделяющая поля твердой и газообразной фаз, соответствует равновесию между этими фазами. Она показывает зависимость давления насыщенного пара над льдом от температуры и называется линией **возгонки**.

Линия АС отражает равновесие между жидкой и газообразной фазами соединения и показывает зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от Т. Эта линия называется **линией кипения**, т.к. она определяет температуру кипения (т.кип.) вещества при заданном внешнем давлении. Например, под давлением  $p'$  вода закипает при нагревании ее до  $T'$  (рис. 10).

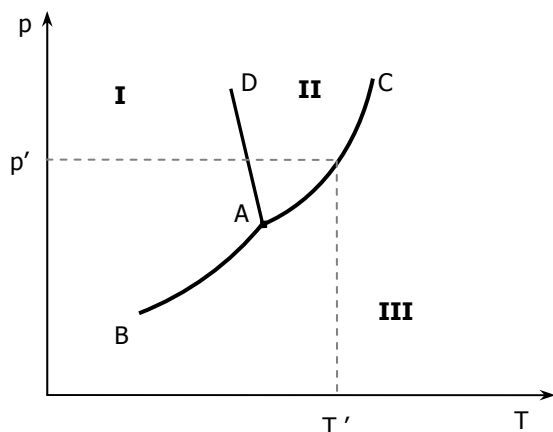


Рис. 10. Диаграмма состояния воды

Линия АД характеризует равновесие между твердой и жидкой фазами соединения и называется линией **плавления**. Используя ее, находят температуру плавления (т.пл.) вещества при данном внешнем давлении.

При этом возможны два случая:

1). Линия АД образует **тупой** угол с осью абсцисс, как на диаграмме состояния воды (рис. 10). Это значит, что при плавлении происходит **уменьшение** объема конденсированной фазы.

И тогда **повышение** внешнего давления в соответствии с принципом Ле Шателье **снижает** т.пл. В частности, при увеличении  $p$  с 4,58 мм до 760 мм рт.ст. (1 атм.) т.пл. воды уменьшается с  $0,0098^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$ . К веществам, имеющим подобные диаграммы, относятся также галлий, висмут, некоторые сорта чугуна.

2). На диаграммах большинства соединений линия АД образует **острый** угол с осью абсцисс [7], т.е. при их плавлении объем конденсированной фазы **увеличивается** и потому, чем **выше** внешнее давление, тем **больше** т.пл. Например, для бензола, олова, свинца при повышении  $p$  на 1 атмосферу температура плавления возрастает соответственно на  $0,0285^{\circ}$ ,  $0,0033^{\circ}$ ,  $0,0038^{\circ}\text{C}$ .

### 7.3.3. ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА (ВОДНЫЙ РАСТВОР)

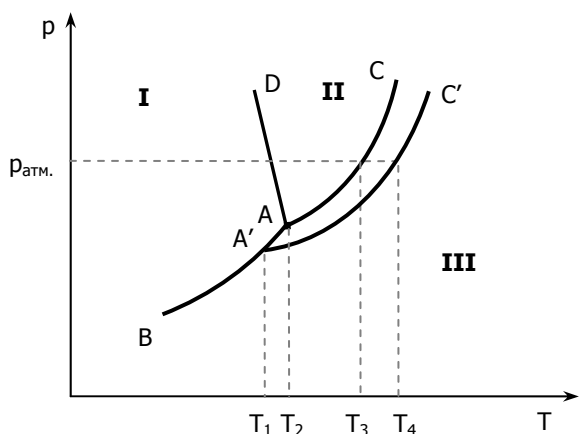


Рис. 11. Диаграмма состояния чистой воды (линия кипения АС) и водного раствора (линия кипения А'С').

В качестве примера указанной системы возьмем раствор нелетучего **неэлектролита**, практически нерастворимого в кристаллах растворителя (т.е. льда). В соответствии с законом Рауля линия кипения раствора А'С' (рис. 11) будет идти почти параллельно линии кипения чистого растворителя АС и располагаться ниже ее.

Условием кипения жидкости является равенство давления пара над этой жидкостью внешнему давлению ( $p_{\text{атм}}$ ), а условием кристаллизации – равенство давлений пара над жидкостью и над твердой фазой (точки А и А'). Проведя соответствующие сказанному геометрические построения (пунктирные линии на рис. 11), получим, что т.кип. раствора **выше**, чем чистой воды

ные линии на рис. 11), получим, что

( $T_4 > T_3$ ), а температура кристаллизации льда из раствора **ниже**, чем из чистой воды ( $T_1 < T_2$ ). Это следствия из закона Рауля, которые отражаются формулами:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_{\text{эб.}} \cdot b \quad \text{и} \quad \Delta T_{\text{крист.}} = K_{\text{кр.}} \cdot b,$$

где  $\Delta T_{\text{кип.}}$  и  $\Delta T_{\text{крист.}}$  – изменения температур соответственно кипения и кристаллизации растворителя **после растворения** в нем вещества (по которому моляльность<sup>1</sup> раствора равна  $b$ ); а  $K_{\text{эб.}}$  и  $K_{\text{кр.}}$  – это коэффициенты пропорциональности, которые называются константами – соответственно **эбулиоскопической** (от лат. «эбулио» – вскипаю) и **криоскопической** (от греч. «криос» – холод). Их значения определяются природой растворителя (в случае воды:  $K_{\text{эб.}} = 0,52$ ,  $K_{\text{кр.}} = 1,86$ ).

Физический смысл этих констант – изменение  $T_{\text{кип.}}$  и  $T_{\text{крист.}}$  при переходе от чистого растворителя к **одномоляльному** раствору вещества (**неэлектролита**).

#### 7.4. ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Приведенные выше формулы Вант-Гоффа и Рауля справедливы лишь для растворов **неэлектролитов** (например, сахара в воде), в которых количество **частиц** растворенного соединения **равно** исходному числу его молей.

(Эти формулы часто используют для определения молярной массы неизвестного неэлектролита, т.к. в них входят величины, которые можно выразить через  $M$ .)

Для **электролитов** вследствие их диссоциации **количество частиц** растворенного вещества **больше**, чем число его **молей** и для 1 л раствора составляет:

$$(C - C\alpha) + kC\alpha,$$

где  $\alpha$  – **истинная** степень диссоциации для слабых электролитов (или **кажущаяся** для сильных – см. раздел 4.2.1),  $(C - C\alpha)$  – молярная концентрация **недиссоциированных** молекул (или ионных ассоциатов в случае сильных электролитов),  $k$  – число молей ионов в одном моле соединения (в случае  $\text{NaCl}$   $k = 2$ , для  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{Na}_2\text{S}$

$k = 3$ ), а  $kC\alpha$  – общая концентрация **ионов**. Отношение же:  $\frac{(C - C\alpha + kC\alpha)}{C}$ ,

показывает, во сколько раз (по сравнению с исходным количеством растворенного вещества) **увеличивается число молей частиц** в результате диссоциации при образовании раствора. Это отношение называется **изотоническим коэффициентом** Вант-Гоффа и обозначается буквой  $i$ ; т.о. после сокращения дроби получим:

$$i = 1 - \alpha + k\alpha.$$

(Очевидно, в случае неэлектролитов  $i = 1$ , ибо  $\alpha = 0$ .)

Коэффициент  $i$  вводят как поправочный множитель в приведенные выше формулы, чтобы их можно было использовать для растворов электролитов:

$$\Delta p/p \approx i\chi, \quad \Delta T_{\text{кип.}} = iK_{\text{кип.}} \cdot b, \quad \Delta T_{\text{кр.}} = iK_{\text{кр.}} \cdot b, \quad \pi = icRT.$$

(Почему в первой формуле стоит знак « $\approx$ », а не « $=$ »?)

Отметим, что растворы с **одинаковой** общей концентрацией всех частиц, а значит, с одинаковыми общими свойствами, называются **изотоническими**.

<sup>1</sup> Здесь, как способ выражения концентрации раствора, используется моляльность (см. раздел 1.2.4), т.к. ее значение (в отличие от величины  $C$ ) не зависит от температуры.

### ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ

1. Определяются ли коллигативные свойства раствора природой растворенного вещества? А природой растворителя?
2. Что общего между явлениями осмоса и диффузии? В чем принципиальное различие? Почему выражение закона Вант-Гоффа для осмотического давления аналогично формуле Клапейрона-Менделеева?
3. Зависит ли осмотическое давление раствора от его объема? Что будет наблюдаться, если над раствором, находящимся в равновесии с чистым растворителем, увеличить давление? (Как это осуществить практически?)
4. Каково осмотическое давление в 1М растворе сахара при 273К.
5. Почему от долгого плавания в соленой воде сморщивается кожа на пальцах?
6. Осмотическое давление какого раствора выше: 0,1М KCN или 0,1М HCN? 0,1М HCl или 0,05М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>? 0,1н HgCl<sub>2</sub> или 0,05н K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?
7. Объясните действие закона Рауля с точки зрения кинетики и исходя из принципа Ле Шателье. Как неидеальность водного раствора вещества скажется на величине давления насыщенного пара?
8. Почему с ростом С раствора увеличивается температурный интервал его существования в **жидком** состоянии; а при посыпании льда солью он тает?
9. Чем объяснить, что в формулах расчета изменения температур фазовых переходов для растворов используется моляльность, а не молярная концентрация?
10. Почему для бензола значения крио- и эбулиоскопических констант выше, чем для воды? Каков физический смысл этих констант?
11. Могут ли самопроизвольно идти процессы кипения, кристаллизации, плавления, конденсации? Почему?
12. Каков физический смысл изотонического коэффициента? Вывести формулу связи его с кажущейся степенью диссоциации сильного электролита.
13. Почему для одномолярного водного раствора хлорида цинка понижение температуры кристаллизации воды равно 4,67<sup>0</sup>С, а не 5,58<sup>0</sup>С (т.е. 1,86<sup>0</sup>С · 3)?
14. Вычислить температуру кипения 27%-го (по массе) водного раствора хлорида кальция, если его кажущаяся степень диссоциации равна 0,68.
15. Расположите вещества в порядке повышения температур кипения их водных равномолярных растворов: K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], BaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>[Fe(CNS)<sub>4</sub>], KCN, HCN, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Обоснуйте полученный ряд!
16. Концентрация какого из изотонических водных растворов выше: сахара или уксусной кислоты? HCl или HCN? KCl или K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Третьяков Ю. Д., Тамм М. Е. Физико-химические основы неорганической химии. – М.: АКАДЕМІА, 2004.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2009.
3. Угай Я. А. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2007.
4. Развитие учения о валентности / под ред. В.И. Кузнецова. – М.: Химия, 1977.
5. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. – Минск: Изд-во БГУ, 1984.
6. Гольбрайх З. Е. Сборник задач и упражнений по химии. – М.: Высшая школа, 1984

7. Николаева Р. Б., Казаченко А. С. Практикум по неорганической химии: учебное пособие. Часть 1. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
8. Николаева Р. Б., Сайкова С. В. Неорганическая химия: учебное пособие. Часть 2. Химия элементов и их соединений. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
9. Николаева Р. Б. Химия: учебное пособие для учащихся 8-го класса. – Красноярск: Сибирский федеральный госуниверситет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
10. Хомченко Г. П. Химия для подготовительного отделения вузов. – М.: Высшая школа, 1981.
11. Николаева Р. Б. Учебное пособие по химии для 9 класса. Часть I. Термодинамика и кинетика. Растворы. Электрохимия. – Красноярск: Сибирский федеральный госуниверситет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
12. Николаева Р. Б. Учебное пособие по химии для 9 класса. Часть II. Химия элементов и их соединений, – Красноярск: Сибирский федеральный госуниверситет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
13. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969. Ч.1,2,3.
14. Кемпбел Дж. Современная общая химия. – М.: Мир, 1975. Ч.1, 2 и 3.
15. Корольков Д. В. Основы неорганической химии. – М.: Просвещение, 1982.
16. Зайцев О. С. Общая химия. – М.: Высш. школа, 1983.
17. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. – М.: Химия, 1979.
18. Карапетьянц М. Х., Дракин Р.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981.
19. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. – М.: Химия, 1971.
20. Крестов Г. А. Теоретические основы неорг. химии. – М.: Высшая школа, 1982.
21. Николаева Р. Б., Сайкова С.В., Казаченко А. С. Практикум по неорганической химии: учебное пособие. Часть II. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>             | <b>3</b>  |
| <b>1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ.....</b>  | <b>4</b>  |
| 1.1. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМА ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИИ. ФОРМУЛЫ И СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА..... | 4         |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 6         |
| 1.2. ЭКВИВАЛЕНТ. МОЛЬ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА.....            | 7         |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 11        |
| <b>2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ.....</b>                 | <b>12</b> |
| 2.1. ТЕРМОХИМИЯ. ЭНТРОПИЯ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА .....                           | 12        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 17        |
| 2.2. РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЭЛЬЕ .....                                 | 18        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 22        |
| 2.3. КИНЕТИКА.....  | 23        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 28        |
| <b>3. СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ .....</b>                         | <b>29</b> |
| 3.1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА.....                                      | 29        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 33        |
| 3.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.....                           | 34        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 37        |
| 3.3. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ.....  | 38        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 41        |
| 3.4. ММО И МЕТОД ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ.....                               | 42        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 46        |
| <b>4. РАСТВОРЫ .....</b>  | <b>47</b> |
| 4.1. РАСТВОРИМОСТЬ. ПР. ТЭД.....  | 47        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 52        |
| 4.2. ДИССОЦИАЦИЯ, рН, БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.....   | 53        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 58        |
| 4.3. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....  | 59        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 64        |
| <b>5. ОВР. ЭЛЕКТРОХИМИЯ .....</b>   | <b>65</b> |
| 5.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....                          | 65        |
| 5.2. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....  | 70        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 74        |
| <b>6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ .....</b>                                    | <b>75</b> |
| 6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....                              | 75        |
| 6.2. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО И КООРДИНАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ.....                 | 77        |
| 6.3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КС.....   | 77        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 81        |
| <b>7. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ, ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ.....</b>              | <b>82</b> |
| 7.1. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ .....  | 82        |
| 7.2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД РАСТВОРОМ .....                                    | 82        |
| 7.3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ .....  | 83        |
| 7.4. ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ .....                                      | 85        |
| ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ .....  | 86        |
| <b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>                                      | <b>86</b> |



Учебное издание

Николаева Раиса Борисовна

Неорганическая химия, в двух частях. Часть 1. Теоретические основы химии

Лицензия ЛР.02 0372 от 22.01.92

Редактор

Корректор

Компьютерная верстка

Подписано в печать ...

..... Формат 60 x 84/16

Бумага тип N3. Печать офсетная.

Усл.печ.л. .... Уч.изд.л. ....

Тираж ..... экз. Заказ ..... Цена ..... р.

Редакционно-издательский центр

Сибирского федерального университета

660041, Красноярск, пр. Свободный, 79/10